

09/913405
PCT/JPCO/08906

EU

日本国特許庁 15.12.00
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/8906

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

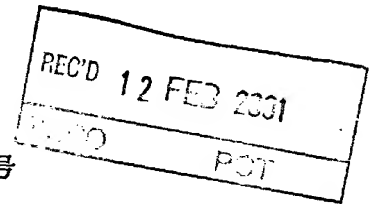
1999年12月17日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第359343号

出願人
Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

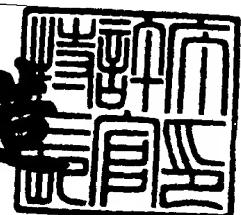


PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月26日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3114866

【書類名】 特許願
【整理番号】 994104
【提出日】 平成11年12月17日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
B05D 7/24
B05D 5/00
H01B 17/60

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 6 - 8 - 2

【氏名】 三宅 弘人

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4 - 1 3 - 5

【氏名】 圓尾 且也

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4 - 4 - 1

【氏名】 高井 英行

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物及び多層プリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1個以上のイオン重合性を有する官能基を有するモノマー(1)、少なくとも1個以上のイオン重合性を有する官能基を有する高分子化合物(2)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒(3)からなる多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【請求項2】 モノマー(1)が、粘度1,000cP/25℃以下であり、1分子中に1～2個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも1個は、脂環エポキシ基である請求項1に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【請求項3】 高分子化合物(2)が、脂環エポキシ基を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【請求項4】 高分子化合物(2)が、モノマー(1)中で重合された、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートを含むアクリル樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

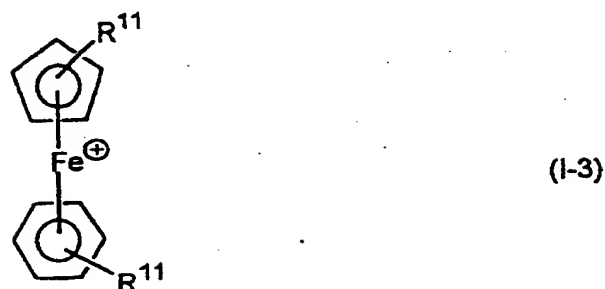
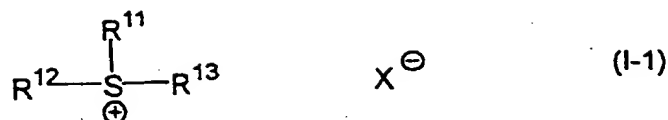
【請求項5】 熱活性化イオン重合触媒(3)が、カチオン重合触媒(3')及び金属化合物(3'')の群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【請求項6】 カチオン重合触媒(3')は、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する化合物であることを特徴とする請求項5に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【請求項7】 カチオン重合触媒(3')は、下記一般式(I-1)で表されるスルホニウム塩、一般式(I-2)で表されるヨードニウム塩、一般式(I-3)で表される鉄芳香族化合物、一般式(I-4)で表される有機ケイ素化合物、および一般式(I-5)で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種である請求項5～6のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組

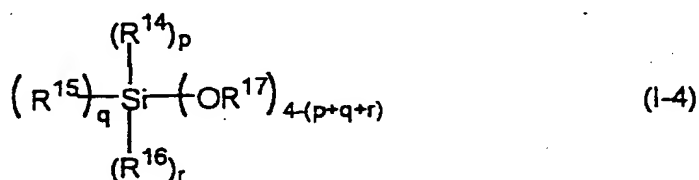
成物。

【化 1】



(上記一般式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1 ~ 30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも 1 個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 $\text{R}^1 - \text{COO}^-$ 、 $\text{R}^2 - \text{SO}_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。)

【化 2】



(上記一般式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1 ～ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。 p 、 q および r は 0 ～ 3 の整数で、 $p + q + r$ は 3 以下である。)

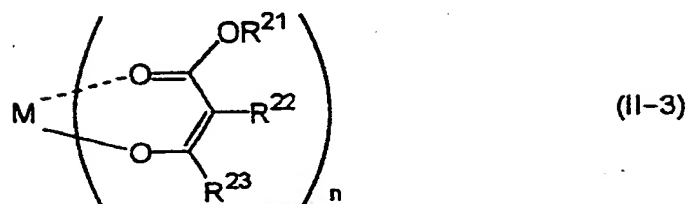
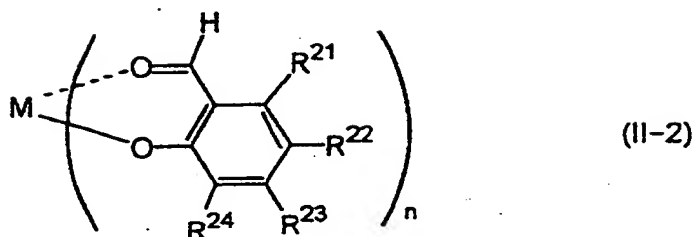
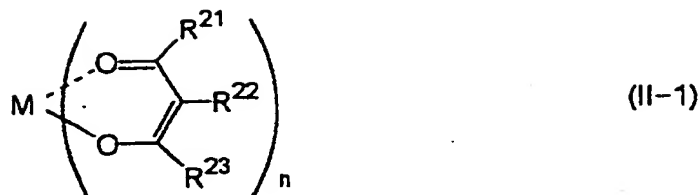
【化 3】



(上記一般式中、 Ar^1 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 R^{18} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1 ～ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。 k は 1 ないし 7 の整数、 n は 1 ないし 7 の整数をそれぞれ示す。)

【請求項 8】 金属化合物 (3") は、下記一般式 (II-1) で表される化合物、(II-2) で表される化合物、および (II-3) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【化 4】



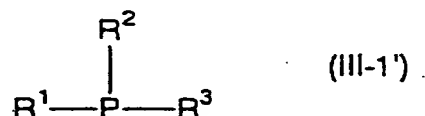
(上記一般式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、SnおよびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

【請求項9】 熱活性化イオン重合触媒(3)が、金属化合物(3')と、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシラン、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサン、フェノール化合物、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、および光照射によりシラノー

ルを発生することが可能なケイ素化合物からなる群から選択される少なくとも1種とを含有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

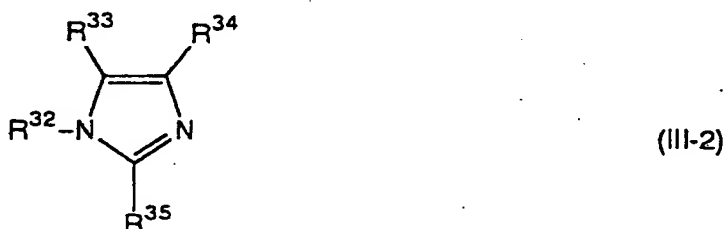
【請求項10】 熱活性化イオン重合触媒(3)が、下記一般式(III-1')及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【化5】



(上記一般式(III-1')中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。)

【化6】

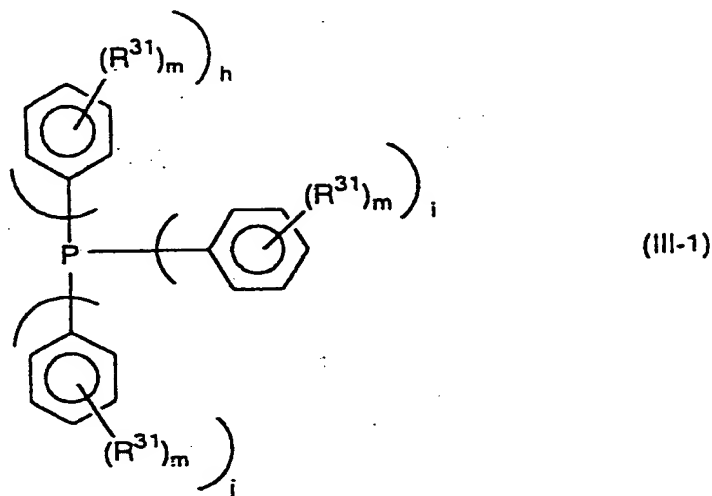


(上記一般式(III-2)中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} の少なくとも2つは、炭素数10以上の炭化水素基である。)

【請求項11】 熱活性化イオン重合触媒(3)が、下記一般式(III-1)及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種

を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【化 7】



(上記一般式 (III-1) 中、 R^{31} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子あるいは炭素数 1 ～ 30 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1 分子中の少なくとも 1 つの R^{31} は、炭素数が 10 以上である。 h 、 i および j は、 $h + i + j = 3$ を満たす整数であり、 m は 1 ～ 5 の整数である。)

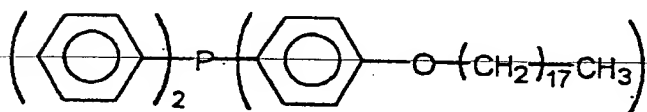
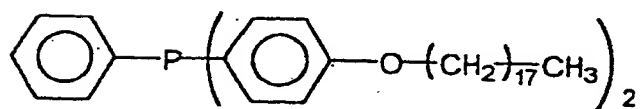
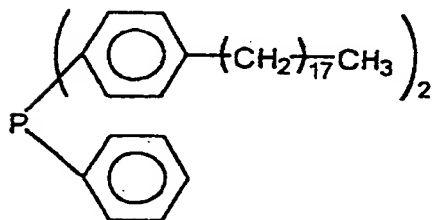
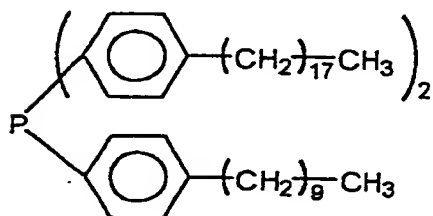
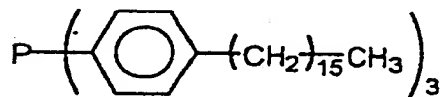
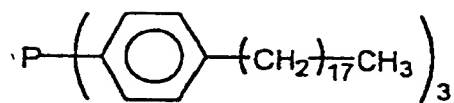
【化 8】



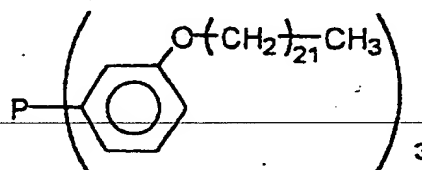
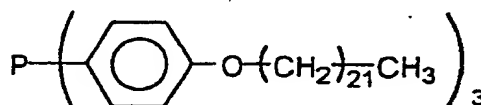
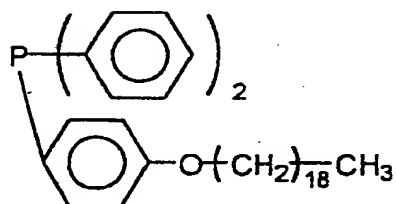
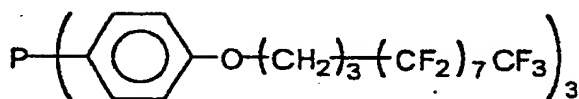
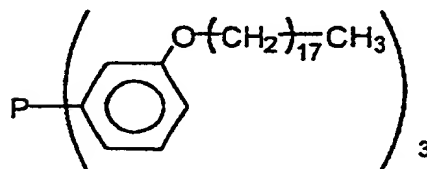
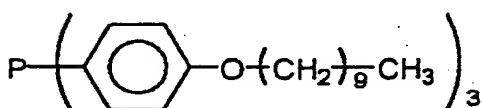
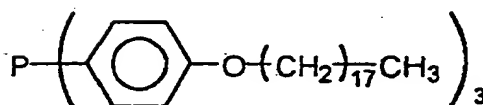
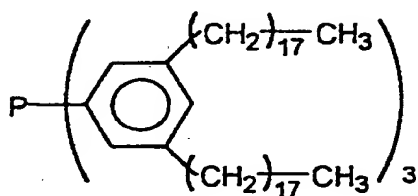
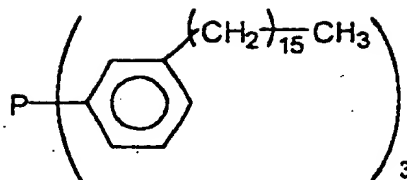
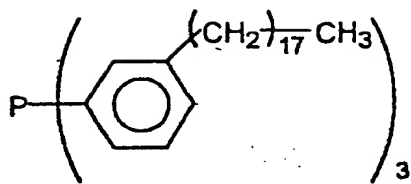
(上記一般式 (III-2) 中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数 1 ～ 30 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} の少なくとも 2 つは、炭素数 10 以上の炭化水素基である。)

【請求項 1 2】 前記一般式 (III-1) で表される化合物は、以下に示す群から選択されることを特徴とする請求項 1 1 に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【化 9】

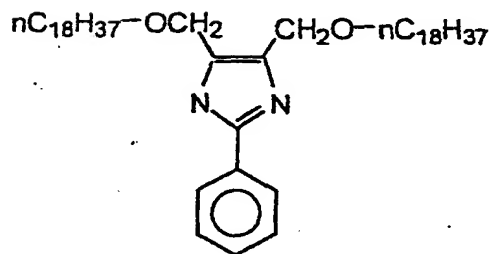
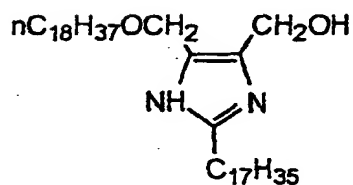
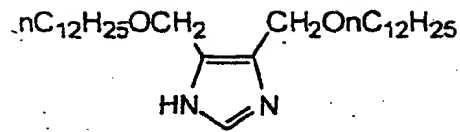


【化 10】



【請求項 13】 前記一般式 (III-2) で表される化合物は、以下に示す群から選択される少なくとも 1 種である請求項 10 または 11 に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【化 1 1】



【請求項 1 4】 請求項 1 ～ 1 3 に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を基板に塗布し、硬化させてなる層間絶縁樹脂層を有する多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定のイオン重合性を有するモノマー、イオン重合性を有する高分子化合物、及び、熱活性化イオン重合触媒からなる多層プリント配線板用樹脂組成物、および該組成物を硬化させてなる層間絶縁樹脂層を有する多層プリント配

線板に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子・情報技術の進歩に伴い大型コンピューターなどの電子機器に対する高密度化あるいは演算機能の高速化が進められている。その結果、プリント配線板においても高密度化を目的として、配線回路が多層に形成された多層プリント配線板が脚光を浴びてきた。また、多層プリント配線板は、電子機器の小型化、多機能化が進み、更に高密度化の方向に移行している。即ち、回路の細線化、ビアホール（ビアホールともいう。）の小径化、薄型化、高多層化等の方向に進んでいる。

【0003】

従来、多層プリント配線板の製造においては、回路作製された内層回路基板上に、ガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸して半硬化させたプリプレグシートを1枚以上重ね、更にその上に銅箔を重ねて、熱盤プレスにより加熱一体成形するという工程を経ている。しかし、この工程では含浸樹脂を熱により再流動させて一定圧力で硬化させるため、均一に硬化成形するには1～1.5時間は必要であり、製造工程が長くなるが、その上、多層積層プレス及びガラスクロスプリプレグのコスト等により高コストとなっている。加えてガラスクロスに樹脂を含浸させる方法のため層間厚の極薄化も困難であった。

【0004】

近年、これらの問題を解決するため、熱盤プレスによる加熱加圧成形を行わず、層間絶縁材料にガラスクロスを用いない、ビルドアップ方式による多層プリント配線板の技術が改めて注目されている。

一般に層間絶縁層である接着剤のフィルム化や巻物化の手法としては、ゴム系化合物やポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、ポリエステル樹脂などを配合しているが、これらの成分は多層プリント配線板としての熱的性能を著しく低下させる。

ビルドアップ方式による多層プリント配線板において、銅箔の粗面化面に絶縁樹脂層を形成した銅張絶縁シートを用いた場合や、ガラスクロス基材にエポキシ

樹脂を含浸して半硬化させたプリプレグシートの代わりに、フィルム状の層間絶縁樹脂層を用いた場合、プリプレグで層間絶縁樹脂層を形成する方法と比べて作業効率が著しく向上する。

【0005】

しかし、この方法では、内層回路板の絶縁基板と回路との段差部分にある空気を完全に除去することができず、この空隙が絶縁不良やハンダ耐熱性悪化の原因となり、また、層間剥離が生じることもあり問題となっている。

それを防止するためには、減圧の環境下でラミネートを行わねばならず、特殊な設備が必要になってくる。また、ラミネートした絶縁層が内層回路基板の絶縁基板と回路との段差に追従するため、表面平滑性が得られず、部品実装時にハンダ付け不良等が発生したり、エッチングレジスト形成工程でレジストの剥離、パターン現像度低下が発生して安定したレジスト形成ができない等の問題もあった。

【0006】

また、層間の導通を担う表面バイアホールが必要となっており表面バイアホールはメカニカルドリルで加工すると、直径約 300 μ m のホール加工が限界であり、それ以下になると穴位置精度、ドリル寿命などの問題がでてくる。

従来のように、ガラスクロス基材にエポキシ樹脂を含浸してプリプレグを作成し、プレスによって加熱加圧硬化を行い、メカニカルドリルにて表面バイアホールを形成する方法では、ガラスクロスを使用するために、高コストであることや、極薄化できない問題、メカニカルドリルで表面バイアホールを形成するため、ファイン化できない問題などがある。

【0007】

これらの問題を解決するためには、パターンニングされた内層材の両面又は片面に、ガラスクロスを含まない感光性の層間絶縁樹脂層を形成し、フォトリソグラフィにより微細な表面バイアホールを形成し、その後にパネルめっきして回路をエッチングにより形成するフォトリソグラフィ法が必要となってくる。そのため、該感光性層間絶縁樹脂は、写真法による現像性に優れ、かつアディティブ接着剤としての機能を持ち合わさなくてはならない。

【0008】

一般に民生用途の基板製造のためのアディティブ法では、熱硬化型のアディティブ接着剤が多く使用されており、例えば特公昭63-10752号公報、特開昭63-297571号公報、特開昭64-47095公報、特開平3-18096号公報などのように、接着剤層を酸化剤により粗化するものが挙げられ、その内容はアクリロニトリルブタジエンゴム等のゴム成分を含み、酸化剤としてクロム-硫酸水溶液でゴム成分を溶出し、接着剤表面を粗化するものであった。

又、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等の耐熱性に優れた樹脂マトリクス中に、シリカや炭酸カルシウム等の無機質微粉末を分散させて接着剤とし、該無機質微粉末を特定の薬品にて選択的に溶出させることにより、接着剤層の粗化を行う方法や特開平1-29479号公報に記載されているように、エポキシ樹脂マトリクス中に酸化剤に対する溶解性の異なる硬化したエポキシ樹脂微粉末を分散させ、酸化剤によって該エポキシ樹脂微粉末を選択的に溶出する方法等がある。

しかし、このような熱硬化型アディティブ接着剤を使用した場合、フォトリソングによる表面バイアホールの形成はできなかった。それに対し、マトリクスにエポキシ樹脂を使用し、その硬化剤にカチオン光開始剤を用いる方法や、マトリクスにフェノールノボラック型エポキシ樹脂又はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレート変性物を使用する方法により表面バイアホールをフォトリソングにより形成する手段があるが、超高密度化と高速化に適合し、さらに高い信頼性が要求されるため、より高感度、高解像度が求められ、低誘電率、高耐熱性、低線膨張係数などに優れた材料である必要があるが、未だ十分な材料は見出されていない。

近年、エキシマレーザーや炭酸ガスレーザーで加工すると、約50 μ mの穴明けが可能となるレーザー・ビア法が検討される。その組成物は、種々検討されており、例えばカチオン重合性組成物が知られている。これらの組成物の塗膜物性を向上させるために各種の化合物を併用する方法が検討されてきている。

【0009】

しかし、これらのカチオン触媒を配合した組成物は、貯蔵安定性があまりよく

ないためさまざまな手法が検討されている。たとえば、特開平6-73163には、有機ホスフィンをポリマーで粒子状に包んだマイクロカプセルにする方法が提案されている。またゼオライトのような空孔を有する化合物に吸着させて一液保存性を達成する方法がある。しかし、これらの触媒系は、潜在性が不十分であり、不均一系であるため含浸などの方法に使えず用途が限定されてしまう。また、硬化樹脂が不均一になりやすいなどの欠点を有している。

【 0 0 1 0 】

一方、酸触媒の活性を一時的に抑制し、加熱硬化時にこれを開裂させることにより再び活性を示す、熱潜在性触媒を用いる方法が広く検討されている。このような潜在性触媒としては、たとえば、特公昭52-770号公報に、酸-塩基の中和反応を利用し活性プロトンをブロックしたものや、アルコール類とのエステル化反応を利用して活性プロトンをブロックしたものが知られている。また、特開昭62-192427号公報に、オニウム塩の熱分解によって活性なベンジルカチオンを生成する熱潜在性触媒としてベンジルスルホニウム塩型やベンジルピリジニウム塩型のものが知られている。

さらに、市販されている熱潜在性触媒としては、ルイス酸である三弗化ホウ素モノエチルアミン錯体、三弗化ホウ素のピリジニウム錯体が挙げられる。

しかし、酸-塩基の中和反応を利用したものや、酸とアルコール類とのエステル化反応を利用したものでは、適度な解離温度と触媒自身の熱安定性とを両立させた熱潜在性酸触媒を得ることが困難である。また、ベンジルスルホニウム塩型やベンジルピリジニウム塩型ものものは、比較的貯蔵安定性に優れるものの十分ではなく、特に反応性の高い脂環式エポキシ類に用いると貯蔵安定性が悪い。

【 0 0 1 1 】

このように、従来の触媒を用いた場合には、触媒を硬化性樹脂成分としてエポキシ樹脂を混合した直後から、室温であっても反応が徐々に進行する。そのため、エポキシ樹脂組成物は、保存期間がある限られた期間に限定されてしまい、その期間内に使用してしまわなければならない。

また、硬化物の体積抵抗率が温度上昇に伴い低下する等の問題点があり、高信頼性の絶縁層を得ることができなかった。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、室温より高い所定の温度以上で速やかに硬化し、室温程度では、硬化が余り進行せずまたは進行しない、保存安定性に優れ、硬化後の体積抵抗率の温度依存性が小さく、レーザービアに最適なビルドアップ用の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物及び多層プリント配線板を提供することにある。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、低粘度のエポキシ化合物、イオン重合性を有する官能基を有するアクリル樹脂、及び、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な特殊な熱活性化イオン重合触媒からなる多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を使用することにより、かかる問題点を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 4 】

すなわち本発明の第 1 は、少なくとも 1 個以上のイオン重合性を有する官能基を有するモノマー (1)、少なくとも 1 個以上のイオン重合性を有する官能基を有する高分子化合物 (2)、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒 (3) からなる多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第 2 は、モノマー (1) が、粘度 1, 0 0 0 cP / 2 5 ℃ 以下であり、1 分子中に 1 ~ 2 個のエポキシ基を持ち、該エポキシ基のうち少なくとも 1 個は、脂環エポキシ基である本発明の第 1 に記載の樹脂組成物を提供する。

本発明の第 3 は、高分子化合物 (2) が、脂環エポキシ基を有することを特徴とする本発明の第 1 又は 2 に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第 4 は、高分子化合物 (2) が、モノマー (1) 中で重合された、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートを含むアクリル樹脂であることを特徴とする本発明の第 1 ~ 3 のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

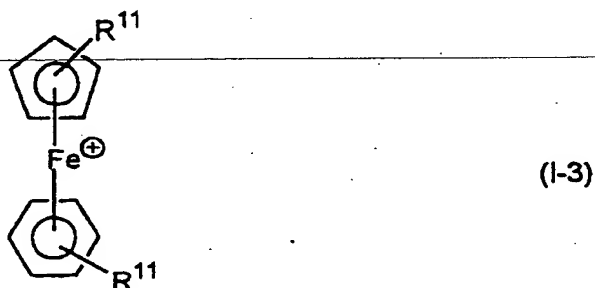
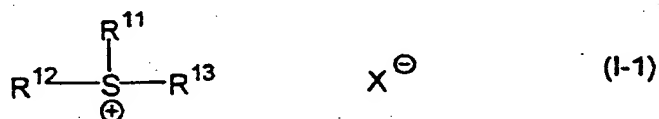
本発明の第 5 は、熱活性化イオン重合触媒 (3) が、カチオン重合触媒 (3') 及び金属化合物 (3'') の群から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする本発明の第 1 ~ 4 のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第 6 は、カチオン重合触媒 (3') は、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する化合物であることを特徴とする本発明の第 5 に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第 7 は、カチオン重合触媒 (3') は、下記一般式 (I-1) で表されるスルホニウム塩、一般式 (I-2) で表されるヨードニウム塩、一般式 (I-3) で表される鉄芳香族化合物、一般式 (I-4) で表される有機ケイ素化合物、および一般式 (I-5) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である本発明の第 5 ~ 6 のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

【0015】

【化 1 2】

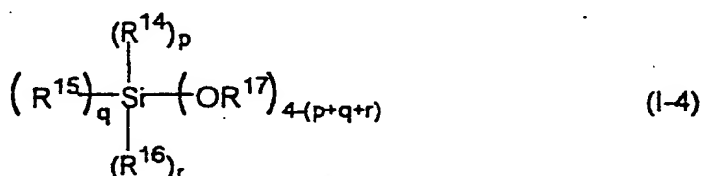


【0016】

(上記一般式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 X は SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3 、 ClO_4 、ハロゲン原子、 R^1-COO 、 R^2-SO_3 よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。)

【0017】

【化13】



【0018】

(上記一般式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 p 、 q および r は0～3の整数で、 $p+q+r$ は3以下である。)

【0019】

【化 1 4】



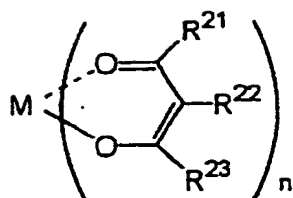
【0 0 2 0】

(上記一般式中、 Ar^1 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 R^{18} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1 ～ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する。 k は 1 ないし 7 の整数、 n は 1 ないし 7 の整数をそれぞれ示す。)

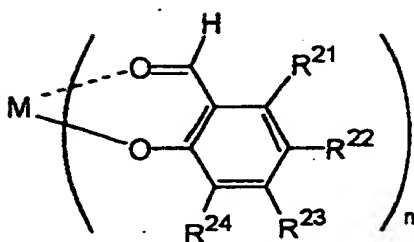
本発明の第 8 は、金属化合物 (3") は、下記一般式 (II-1) で表される化合物、(II-2) で表される化合物、および (II-3) で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である本発明の第 5 ～ 7 のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

【0 0 2 1】

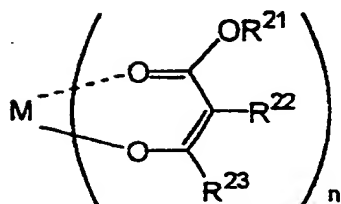
【化 1 5】



(II-1)



(II-2)



(II-3)

【0 0 2 2】

(上記一般式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、SnおよびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

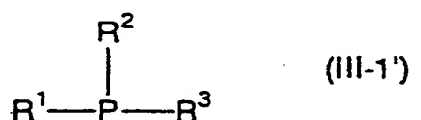
本発明の第9は、熱活性化イオン重合触媒(3)が、金属化合物(3'')と、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシラン、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサン、フェノール化合物、ケイ素原子に直

接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、および光照射によりシラノールを発生することが可能なケイ素化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種とを含有することを特徴とする本発明の第 1 ～ 8 のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

本発明の第 1 0 は、熱活性化イオン重合触媒 (3) が、下記一般式 (III-1') 及び (III-2) で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種の化合物を含有することを特徴とする本発明の第 1 ～ 4 のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

【0023】

【化 1 6】

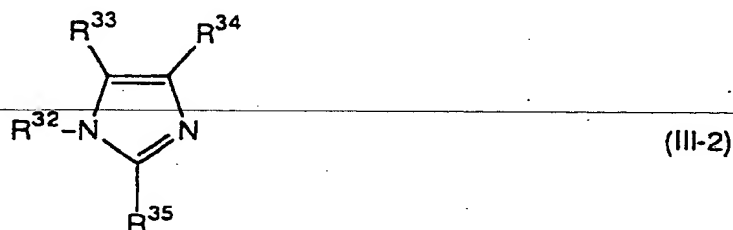


【0024】

(上記一般式 (III-1') 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1 ～ 30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する。)

【0025】

【化 1 7】



【0026】

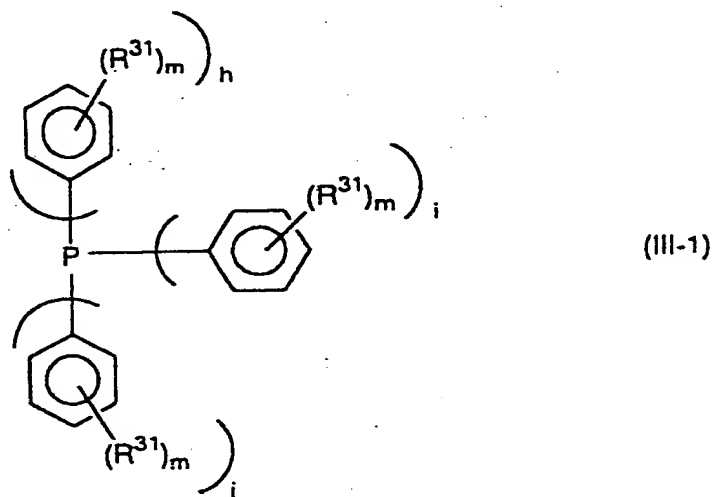
(上記一般式 (III-2) 中、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} 同一でも異なって

いてもよく、それぞれ水素原子または炭素数 1 ～ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} の少なくとも 2 つは、炭素数 1 0 以上の炭化水素基である。)

本発明の第 1 1 は、熱活性化イオン重合触媒 (3) が、下記一般式 (III-1)) 及び (III-2) で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種を含有することを特徴とする本発明の第 1 ～ 4 のいずれかに記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

【0027】

【化 1 8】

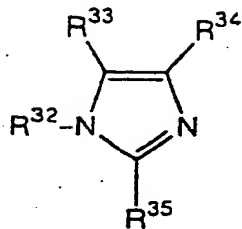


【0028】

(上記一般式 (III-1) 中、 R^{31} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子あるいは炭素数 1 ～ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1 分子中の少なくとも 1 つの R^{31} は、炭素数が 1 0 以上である。 h 、 i および j は、 $h + i + j = 3$ を満たす整数であり、 m は 1 ～ 5 の整数である。)

【0029】

【化 19】



(III-2)

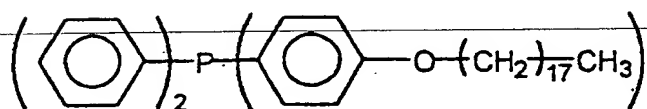
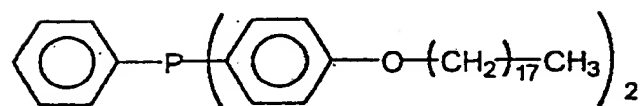
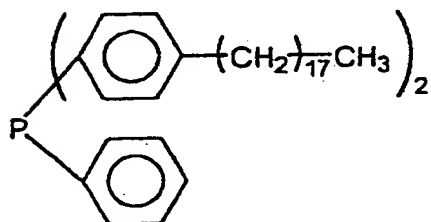
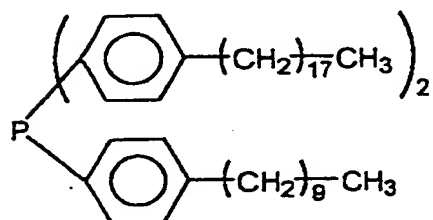
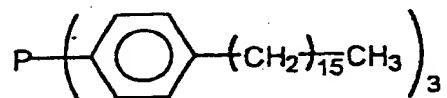
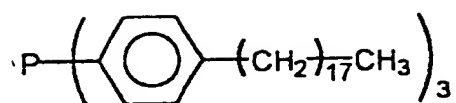
【0030】

(上記一般式 (III-2) 中、R³²、R³³、R³⁴およびR³⁵同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子または炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、R³²、R³³、R³⁴およびR³⁵の少なくとも2つは、炭素数10以上の炭化水素基である。)

本発明の第12は、前記一般式 (III-1) で表される化合物は、以下に示す群から選択されることを特徴とする本発明の第11に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

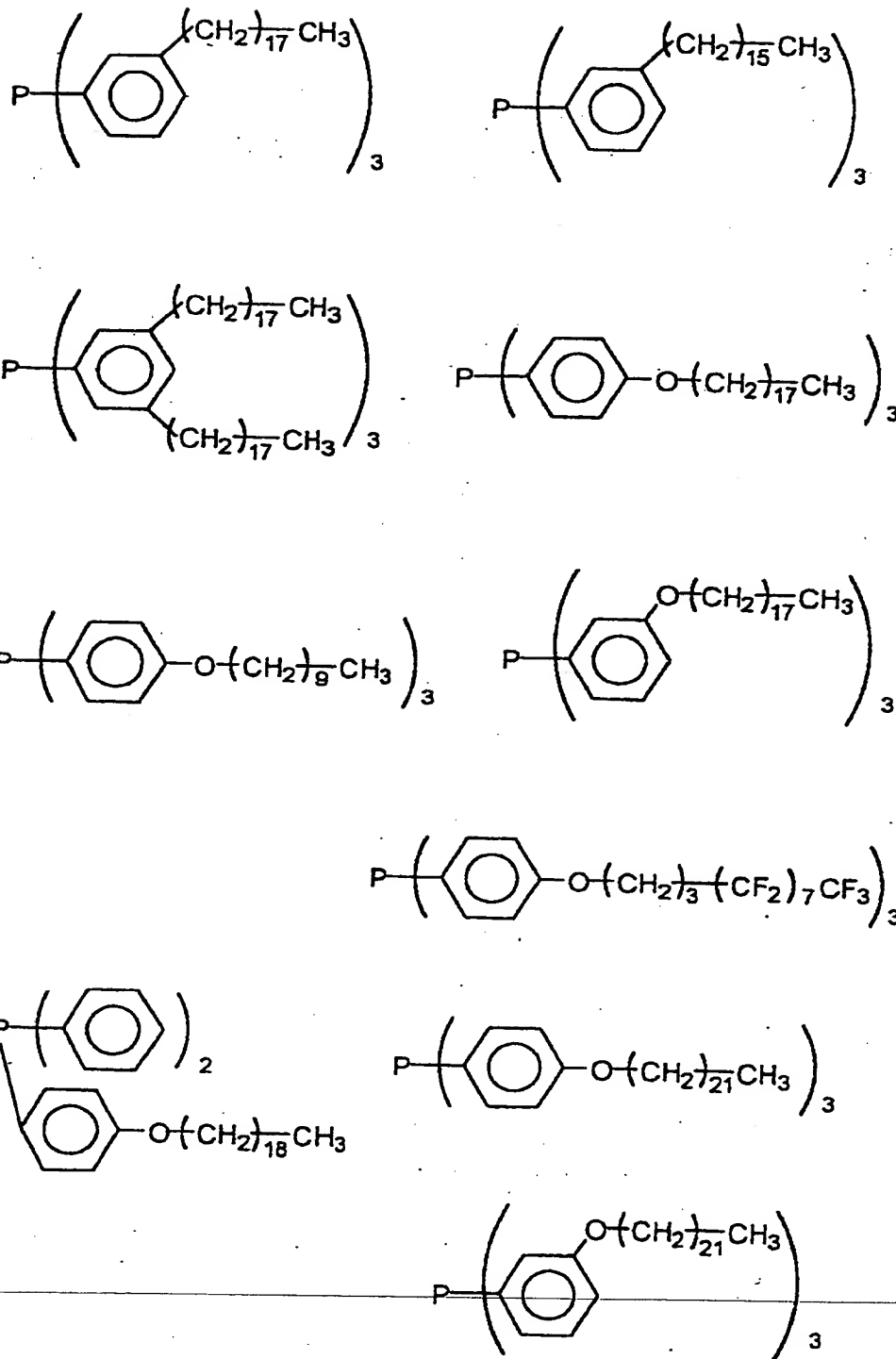
【0031】

【化 2 0】



【0 0 3 2】

【化 21】



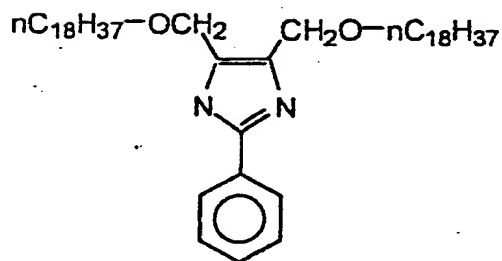
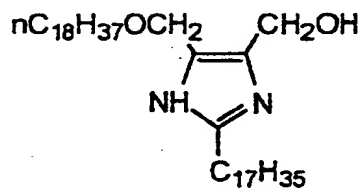
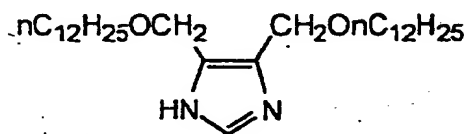
【0033】

本発明の第13は、前記一般式 (III-2) で表される化合物は、以下に示す群から選択される少なくとも1種である本発明の第10または11に記載の多層

プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

【0034】

【化22】



【0035】

本発明の第14は、本発明の第1～13に記載の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を基板に塗布し、硬化させてなる層間絶縁樹脂層を有する多層プリント配線板を提供する。

【0036】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物は、少なくとも1個以上のイオン重合性を有する官能基を有するモノマー（1）、少なくとも1個以上のイオン重合性を有する官能基を有する高分子化合物（2）、及び、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒（3）からなる。

以後、多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を硬化性樹脂組成物ともいう。

また、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒（3）を、硬化触媒（3）とも称する。

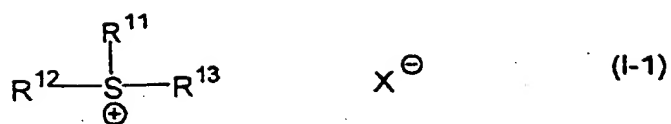
硬化触媒（3）には、第1の硬化触媒と第2の硬化触媒の2種類がある。

第1の硬化触媒（3）は、カチオン重合触媒（3'）及び金属化合物（3''）の群から選ばれる少なくとも1種の成分を含有し、硬化触媒（3）の成分のうち少なくとも1種は、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能である。

カチオン重合触媒（3'）は、下記一般式（I-1）で表されるスルホニウム塩、一般式（I-2）で表されるヨードニウム塩、一般式（I-3）で表される鉄芳香族化合物、一般式（I-4）で表される有機ケイ素化合物、および一般式（I-5）で表される化合物からなる群から選択される。また金属化合物（3''）は下記一般式（II-1）～（II-3）で表される化合物からなる群から選択される。

【0037】

【化 23】

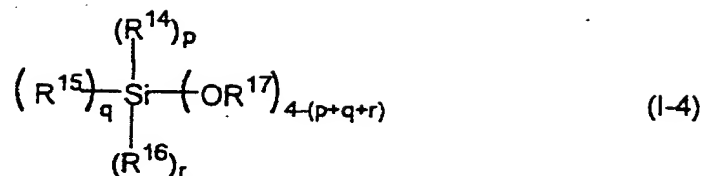


【0038】

(上記一般式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。Xは SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 R^1-COO^- 、 R^2-SO_3^- よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。)

【0039】

【化 2 4】



【0040】

(上記一般式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 p 、 q および r は0～3の整数で、 $p+q+r$ は3以下である。)

【0041】

【化 2 5】

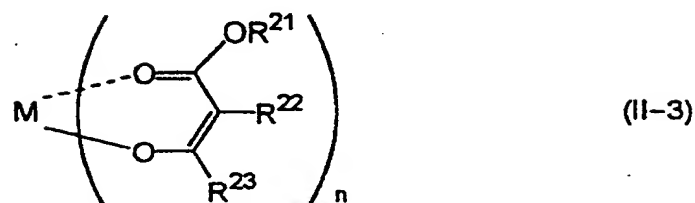
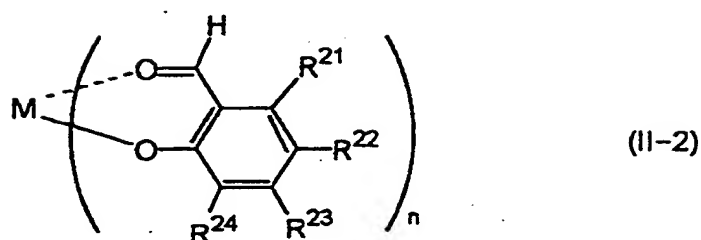
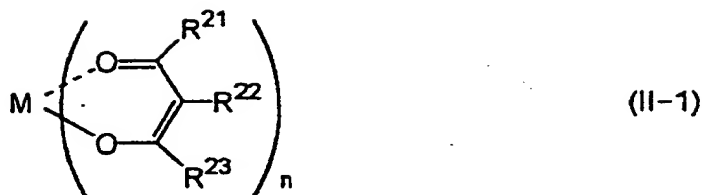


【0042】

(上記一般式中、 Ar^1 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 R^{18} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 k は1ないし7の整数、 n は1ないし7の整数をそれぞれ示す。)

【0043】

【化 2 6】



【0 0 4 4】

(上記一般式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、SnおよびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

【0 0 4 5】

第2の硬化触媒(3)は、一般式(III-1')、(III-1)及び(III-2)で表わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含有

し、硬化触媒（３）の成分のうち少なくとも１種は、加熱冷却によって溶解、析出を行うことが可能である。

【 0 0 4 6 】

１．モノマー（１）

本発明において使用するモノマー（１）は、イオン重合性を有し、２５℃における粘度が１，０００ｃＰ以下のエポキシ化合物であるので、エポキシ化合物（１）ともいう。

エポキシ化合物（１）としては、グリシジルエーテル、グリシジルエステル、などの末端エポキシを持つ化合物、内部エポキシを持つ化合物、脂環エポキシ基を持つ化合物が挙げられる。

これらのうちでイオン重合性、粘度等を比較すると、分子内に１個以上の脂環エポキシを持つ化合物が望ましい。たとえば、CEL-2021P（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量１２８～１４０、粘度２００～３５０ｃＰ／２５℃）、CEL-2021A（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル３’４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エポキシ当量１３０～１４５、粘度２００～４５０ｃＰ／２５℃）、CEL-2000（１－ビニル－３，４－エポキシシクロヘキサン、１．５ｃＰ／２５℃）、CEL-3000（１，２，８，９－ジエポキシリモネン、エポキシ当量９３．５以下、粘度５～２０ｃＰ／２５℃）（以上ダイセル化学工業製）が挙げられる。

また、デナコールEX-421、201（レゾルシンジグリシジルエーテル）、211（ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル）、911（プロピレングリコールジグリシジルエーテル）、701（アジピン酸ジグリシジルエステル）（以上、ナガセ化成工業製）が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

さらに、エポキシ化合物（１）には、イオン重合性を持つ化合物であるビニルエーテルや、オキセタンなどを併用することができる。これらビニルエーテルや、オキセタンを配合する場合は、上記エポキシ化合物（１）とアクリル樹脂（２）とビニルエーテルやオキセタンとの合計１００重量％に対して３０重量％以下

にすることが望ましい。

エポキシ化合物（１）とアクリル樹脂（２）からなる樹脂組成物中のこれらエポキシ基を持つ化合物の比率は、２０～９０重量％、好ましくは、４０～８０重量％である。

【００４８】

２．高分子化合物（２）

本発明において使用する高分子化合物（２）は、例えば、イオン種と反応する官能基を有するアクリル樹脂であり、イオン種と反応する官能基とはエポキシ基及び水酸基のことである。したがって、高分子化合物（２）をアクリル樹脂（２）と言う場合もある。

【００４９】

アクリル樹脂（２）の構成成分であるモノマーとしては、エポキシ基として、グリシジルエーテル基もしくは類似の末端エポキシ基を持つ（メタ）アクリル酸エステル、及び脂環エポキシ基などを有する（メタ）アクリル酸エステル等を使用することが出来る。

上記モノマーとしてはたとえば、エポキシ基を持つアクリレートとして広く使用されているグリシジルメタクリレートの他に、２－メチル－グリシジルメタクリレート、エポキシ化イソプレニルメタクリレート、CYM M-100（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート）、A-200（３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート）、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル基と（メタ）アクリレート基の間にε－カプロラク톤を開環重合させた基を含むもの、例えばM-101（ε－カプロラク톤変性３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート）（以上ダイセル化学工業製）等が挙げられる。

エポキシ化合物（１）及びアクリル樹脂（２）からなる樹脂組成物のオキシラン酸素濃度としては、エポキシ化合物（１）及びアクリル樹脂（２）からなる樹脂組成物中に、５～１１重量％、好ましくは、７～１０重量％である。

アクリル樹脂中のエポキシ基含有（メタ）アクリレートの含量としては、例えばグリシジルメタクリレートとして１～８０重量％、好ましくは、１５～６０重

量%である。

【0050】

アクリル樹脂(2)の構成としては、水酸基を含有する共重合モノマーとして、ヒドロキエチルメタクリレート、ヒドロキエチルアクリレート、これら水酸基含有アクリレートをカプロラクトン変性したPCL-FM1、PCL-FM3、PCL-FM10、PCL-FA1、PCL-FA3等(ダイセル化学工業製)が挙げられる。

エポキシ化合物(1)及びアクリル樹脂(2)からなる成分の水酸基の量としては、水酸基価として1~300mg KOH/g、好ましくは、1.5~250mg KOH/gである。

【0051】

アクリル樹脂(2)の構成成分としては、その他、これに共重合させる成分として、通常のアルキルアクリレート単量体等が使用できる。

アルキルアクリレート単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸n-ブチルなど、アルキル部位の炭素原子数が2~10個、好ましくは、1~5個アルキルアクリレート単量体が挙げられる。

アクリル樹脂(2)の構成成分としては、その他、これに共重合させる成分として、さらにスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなども併用することができる。

【0052】

上記アクリル樹脂(2)の構成成分を重合させる場合、開始剤を用いることができる。開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジセチルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、AIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)、ABN-E(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ABN-V(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチ

ルバレロニトリル)、パーブチルO (t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート)などを使用することができる。

開始剤の使用量は、アクリル樹脂(2)の構成成分の合計100重量部に対して、1~10重量部、好ましくは、3~6重量部である。

開始剤は、一部あらかじめ仕込んでおいてもよいし、単量体に配合して、又は配合せず別々に滴下してもよい。また、単量体を仕込んだ後に開始剤の追加仕込みを行ってもよい。

【0053】

アクリル樹脂(2)を合成する重合温度は、50~150℃、好ましくは90~130℃、更に好ましくは、100~120℃である。重合温度が上記範囲より高いと、重合が不安定になり高分子量の化合物が多く生成し、上記範囲未満では、反応時間がかかりすぎ好ましくない。

【0054】

アクリル樹脂(2)を重合する時に使用する溶媒は、エポキシ化合物(1)を使用する。

また、通常のイオン重合性を持たない溶剤を使用してアクリル樹脂を合成した後、脱溶剤を行ってからエポキシ化合物(1)で希釈して樹脂組成物とすることができる。上記イオン重合性を持たない溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系の溶剤や、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピレングリコールアセテートなどが挙げられ、これらを単独または、混合して使用することができる。

【0055】

3. 熱活性化イオン重合触媒(3)

本発明において使用する熱活性化イオン重合触媒(3)、即ち硬化触媒(3)は、以下に述べる第1の硬化触媒及び/又は第2の硬化触媒である。

以下に述べる第1の硬化触媒及び/又は第2の硬化触媒の配合量は、エポキシ化合物(1)とアクリル樹脂(2)の混合量に対してである。

【0056】

3.1. 第1の硬化触媒

第 1 の硬化触媒は、カチオン重合触媒 (3') 及び金属化合物 (3'') の群から選ばれる少なくとも 1 種の成分を含有する。これらの少なくとも 1 種の成分は、加熱、冷却によって可逆的に溶解、析出を行うことが可能であるという特性を有していることが好ましい。

上記加熱とは室温以上、具体的には 40℃ 以上から硬化温度まで加熱することを意味し、冷却とは硬化温度以下、具体的には 80℃ 以下、好ましくは 60℃ 以下の温度範囲に冷却することを意味する。また、析出とは、触媒がエポキシ化合物 (1) 及び／又はアクリル樹脂 (2) 中においてコロイドやミセル、結晶等の形態をとることを意味し、触媒の活性部位がエポキシ化合物 (1) 及び／又はアクリル樹脂 (2) や硬化剤等から隔離されている状態であればよい。

さらに硬化触媒の熱活性化 (潜在性ともいう。) が貯蔵安定性試験等により確認できれば、それらの大きさはいかなるものでもよいが、好ましくはそれらの触媒の平均粒径が 0.1 μm 以上のものが確認できればよい。

本発明において、溶解とは、上述したような形態をとる硬化触媒 (3) が一部分でもエポキシ化合物 (1) 及びアクリル樹脂 (2) に溶解すればよいとし、例えば、エポキシ化合物 (1) 及びアクリル樹脂 (2) 中で析出した硬化触媒を樹脂ごとガラス板状に採取し、次いで加熱しながら顕微鏡で観測することにより析出して濁っている触媒が溶解して透明になればよい。さらに、エポキシ化合物 (1) 及びアクリル樹脂 (2) 中の硬化触媒の溶解に由来する吸熱ピークが DSC (示差走査熱量測定) 等において確認されれば、なおよい。

【0057】

3.1.1. カチオン重合触媒 (3')

上記第 1 の硬化触媒に配合されるカチオン重合触媒成分 (3') としては、例えば炭素数 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有する化合物が挙げられる。炭素数は 16 以上がより好ましい。

これらの炭化水素基、環状有機構造は置換基として存在してもよいし、配位子を構成する一部として存在してもよい。また環状有機構造としては、芳香族、複素芳香族、縮合芳香族、縮合複素芳香族等が挙げられる。

カチオン重合触媒成分のカチオンとなる元素としては、例えば、S、I、Fe、N、O、P、Mg、Mn、およびSi等を挙げることができる。

【0058】

具体的に説明する。カチオン重合触媒成分としては、例えば、下記一般式（I-1）で表されるスルホニウム塩、下記一般式（I-2）で表されるヨードニウム塩、下記一般式（I-3）で表される鉄芳香族化合物等のオニウム塩、下記一般式（I-4）で表される有機ケイ素化合物、および下記一般式（I-5）で表される化合物が挙げられる。

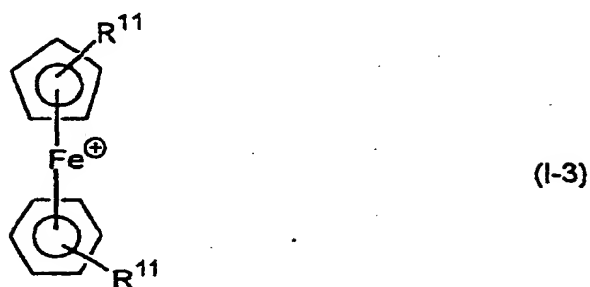
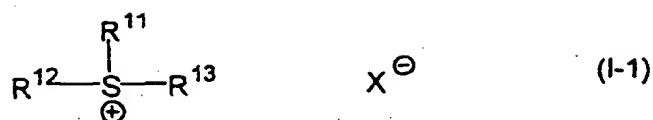
【0059】

3.1.1.1.オニウム塩系触媒

オニウム塩系触媒としては、上記スルホニウム塩（I-1）、ヨードニウム塩（I-2）、鉄芳香族化合物等のオニウム塩（I-3）の他、アンモニウム塩、ジアゾニウム塩、ピロリウム塩、ピリリウム塩、キノリウム塩、アニリウム塩、ピリジウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ベンゾチアゾリウム化合物塩、ベンジルピリジウム塩、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルホスホニウム塩等を用いてもよい。

【0060】

【化 27】

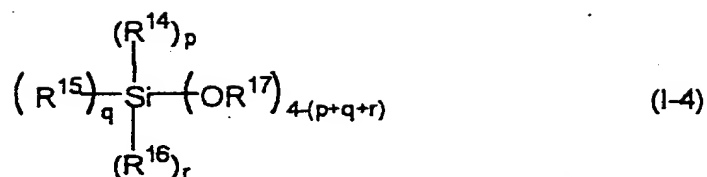


【0061】

上記一般式中、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に一つ以上有する。より具体的には、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。Xは SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 R^1-COO^- 、 R^2-SO_3^- よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで、 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

【0062】

【化28】



【0063】

上記一般式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。より具体的には、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。 p 、 q および r は0～3の整数で、 $p+q+r$ は3以下である。

【0064】

【化29】



【0065】

上記一般式中、 Ar^1 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基であり、 R^{18} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に1つ以上有する。 k は1ないし7の整数、 n は1ないし7の整数をそれぞれ示す。

前記一般式において、 $R^{11} \sim R^{18}$ として導入される炭化水素基としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オク

タン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペ
ンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、イコサ
ン、ヘンイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキ
サコサン、ヘオウタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコサン等の分岐
あるいは直鎖状の置換基やコレステロール等のステロイド骨格を有する化合物を
用いることができる。

また、上述した炭化水素基は、F, Si, O, N, S等のヘテロ原子が含有さ
れていてもよい。

【0066】

前記一般式中において、 $R^{11} \sim R^{18}$ として導入される置換もしくは非置換の芳
香族基または複素芳香族基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、メチル
ベンジル基、ジメチルベンジル基、トリメチルベンジル基、クロロベンジル基、
ジクロロベンジル基、トリクロロベンジル基、ニトロベンジル基、ジニトロベン
ジル基、トリニトロベンジル基、ナフチルメチル基；ナフチル、アントラセニル
およびフェナントレニル基のような2ないし3個のベンゼン環が縮合してなる縮
合芳香環基；フラニル、チオフェニル、ピロリル、ピロリニル、ピロリジニル、
オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、イソチアゾリル、イミダゾリル
、イミダゾリニル、イミダゾリジニル、ピラゾリル、ピラゾリジニル、トリアゾ
リル、フラザニル、テトラゾリル、ピラニル、チイニル、ピリジニル、ピペリジ
ニル、オキサジニル、モルホリニル、チアジニル、ピリダジニル、ピリミジニル
、ピラジニル、ピペラジニルおよびトリアジニル基のような単環式複素芳香環基
；ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、インドリル、イ
ンドリニル、イソインドリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、インダ
ゾリル、イミダゾリル、クロメニル、クロマニル、イソクロマニル、キノリル、
イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、
ジベンゾフラニル、カルバゾリル、キサンテニル、アクリジニル、フェナントリ
ジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノキサジニル、チアントレニ
ル、インドリジニル、キノリジニル、キヌクリジニル、ナフチリジニル、プリニ
ルおよびプテリジニル基のような縮合複素芳香環基；および水素原子が1つもし

くはそれ以上の置換基で置換されたそれらの基を挙げることができる。

これらの置換された芳香族基または複素芳香族基の置換基としては、炭素数が 1 以上の有機基を挙げることができ、複数存在する場合には、各々同一であっても異なっているもよい。

【 0 0 6 7 】

前記一般式 (I - 1) で表されるスルホニウム塩としては、例えば、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、(p-オクタデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリス (p-オクタデシルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルスルホニウムヘキ

サフルオロアルセネート、(p-オクタデシルオキシフェニル)ジフェニルスル
 ホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニ
 ル)スルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(p-ヘキサデシルオキシ
 フェニル)フェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、(p-ヘキサデ
 シルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ベン
 ジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロア
 ルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムヘ
 キサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホ
 ニウムヘキサフルオロアルセネート、トリス(p-オクタデシルオキシフェニル
)スルホニウムテトラフルオロボレート、ビス(p-オクタデシルオキシフェニ
 ル)フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、(p-オクタデシルオキシ
 フェニル)ジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリス(p-ヘキ
 サデシルオキシフェニル)スルホニウムテトラフルオロボレート、ビス(p-ヘ
 キサデシルオキシフェニル)フェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、(p
 -ヘキサデシルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレ
 ート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムテトラフ
 ルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウ
 ムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホ
 ニウムテトラフルオロボレート、トリス(p-オクタデシルオキシフェニル)ス
 ルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-オクタデシルオキシフ
 ェニル)フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-オクタ
 デシルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネ
 ート、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)スルホニウムトリフルオロメタ
 ンスルホネート、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)フェニルスルホニウ
 ムトリフルオロメタンスルホネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ジフ
 ェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-オクタデ
 シルオキシフェニルメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベン
 ジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルスルホニウムトリフルオロメタン
 スルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムトリフ

ルオロメタンスルホネート、p-オクタデシルオキシベンジルテトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(4-オクタデシルオキシフェニル)シンナミルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、(4-オクタデシルオキシフェニル)(3-メチル-2-ブテニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル- α -ナフチルメチル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル-9-フルオレニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス(4-オクタデシルオキシフェニルメチル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o-ニトロベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -フェニルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -メチルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、および4-オクタデシルオキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

【0068】

上述したスルホニウム塩のアニオン部分をなすヘキサフルオロアンチモネートをヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン、およびトリフルオロメタンスルホネート、パークロレート、ハロゲン、 R^1-COO 、 R^2-SO_3 よりなる群から選択されたアニオンに変換した化合物もまた、本発明の硬化触媒成分として用いることができる。 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

さらに、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルテトラフ

ルオロボレート、およびベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルトリフルオロメタンスルホネート等を用いることもできる。

【0069】

前記一般式 (I-2) で表されるヨードニウム塩としては、例えば、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、(p-オクタデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート、(p

-オクタデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムテトラフルオロボレート
 、ビス (p-ヘキサデシルオキシフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレー
 ト、(p-ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムテトラフルオロ
 ボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムテト
 ラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチルヨード
 ニウムテトラフルオロボレート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨ
 ードニウムテトラフルオロボレート、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル)
 ヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、(p-オクタデシルオキシフェ
 ニル) フェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ビス (p-ヘキ
 サデシルオキシフェニル) ヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、(p
 -ヘキサデシルオキシフェニル) フェニルヨードニウムトリフルオロメチルスル
 ホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルメチルヨードニウムトリ
 フルオロメチルスルホネート、ベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルエチ
 ルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、ベンジル-4-オクタデシル
 オキシフェニルヨードニウムトリフルオロメチルスルホネート、および p-オク
 タデシルオキシベンジルテトラメチレンヨードニウムヘキサフルオロアンチモネ
 ート、(4-オクタデシルオキシフェニル) シンナミルメチルヨードニウム ヘ
 キサフルオロアンチモネート、(4-オクタデシルオキシフェニル) (3-メチ
 ル-2-ブテニル) ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-オクタ
 デシルオキシフェニル- (α-ナフチルメチル) ヨードニウム ヘキサフルオロ
 アンチモネート、4-オクタデシルオキシフェニル-9-フルオレニルヨードニ
 ウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス (4-オクタデシルオキシフェニル
 メチル) ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、o-ニトロベンジル-
 4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート
 、α-フェニルベンジル-4-オクタデシルオキシフェニルヨードニウム ヘキ
 サフルオロアンチモネート、α-メチルベンジル-4-オクタデシルオキシフェ
 ニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-オクタデシ
 ルオキシフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、および 4-オ
 クタデシルオキシフェニルメチルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート

等が挙げられる。

【0070】

上述したヨードニウム塩のアニオン部分をなすヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン、およびトリフルオロメタンスルホネート、パークロレート、ハロゲン、 R^1-COO 、 R^2-SO_3 よりなる群から選択されたアニオンに変換した化合物もまた、本発明の硬化触媒成分として用いることができる。 R^1 および R^2 は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

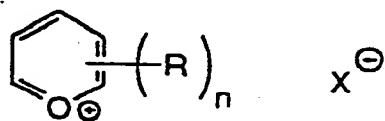
【0071】

さらに、以下に示すようなオニウム塩を用いることができる。

ピリリウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0072】

【化30】



【0073】

上記一般式中、 R は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。 R はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基も含む。また、 n は1～5の整数である。

X は SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3 、 ClO_4 、ハロゲン原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換

されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0074】

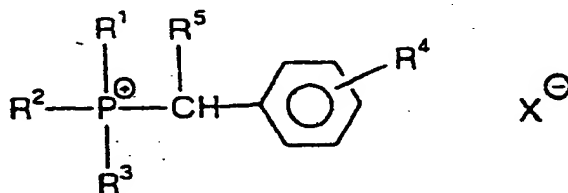
前記一般式で表されるピリリウム塩としては、2, 6-ジメチル-4-オクタデシルオキシフェニルピリリウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 6-ジメチル-3-(4-オクタデシルオキシフェニル)プロピルピリリウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

配合量は、モノマー(1)及び高分子化合物(2)の合計に対して通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合は、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

ベンジルホスホニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0075】

【化31】



【0076】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1~30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基である。 R^4 ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基も含む。また、 n は1~5の整数である。

X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3^- 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 R-COO^- 、 R-SO_3^- よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで

Rは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0077】

前記一般式で表されるベンジルホスホニウム塩としては、ベンジルトリス（4-オクタデシルオキシフェニル）ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -フェニルベンジルトリス（4-オクタデシルオキシフェニル）ホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

上述したベンジルホスホニウム塩のアニオン部分をなすヘキサフルオロアンチモネートをヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、テトラフルオロボレート、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン、およびトリフルオロメタンスルホネート、パークロレート、ハロゲン、 R^1-COO 、 R^2-SO_3 よりなる群から選択されたアニオンに変換した化合物もまた、本発明の硬化触媒成分として用いることができる。 R^1 および R^2 はアルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されててもよいアルキル基もしくはフェニル基を示す。

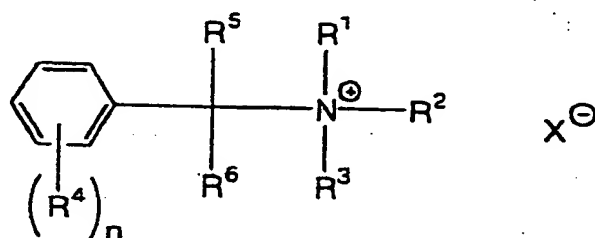
配合量は、モノマー（1）及び高分子化合物（2）の合計に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0078】

ベンジルアンモニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0079】

【化32】



【0080】

前記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は同一でも異なっているもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基あるいは複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。さらに、 R^5 、 R^6 は、両方とも水素原子、一方が水素原子で他方がアルキル基もしくはハロゲン原子であるか、または両方がアルキル基もしくはハロゲン原子である。 R^5 、 R^6 が両方とも水素原子の場合には、 R^1 、 R^2 、 R^3 のうち少なくとも一つは芳香族基あるいは複素芳香族基であることが望ましい。ただし R^4 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基を含む。 n は1～5の整数である。

X は SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3 、 ClO_4 、ハロゲン原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0081】

前記一般式で表されるベンジルアンモニウム塩としては、 $N-(p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート}$ 、 $N-(p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアニリニウムヘキサフルオロホスフェート}$ 、 $N-(p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアニリニウムテトラフルオロボレート}$ 、 $N-(\alpha\text{-メチル-}p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアニリニウムヘキサフルオロアンチモネート}$ 、 $N-(2\text{-ヒドロキシエチル})-N-(\alpha\text{-メチル-}p\text{-オクタデシルオキシベンジル})-N$ 、 $N\text{-ジメチルアンモニウムヘキサフルオロアンチモネート}$ 等が挙げられる。

配合量は、モノマー(1)及び高分子化合物(2)の合計に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越

えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

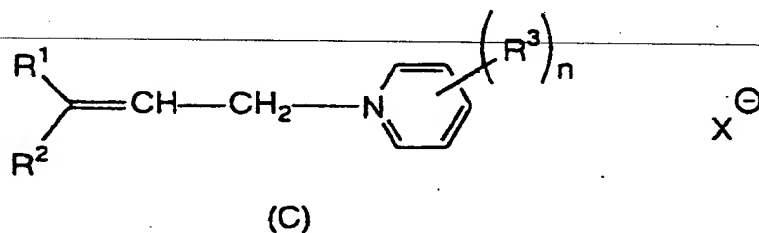
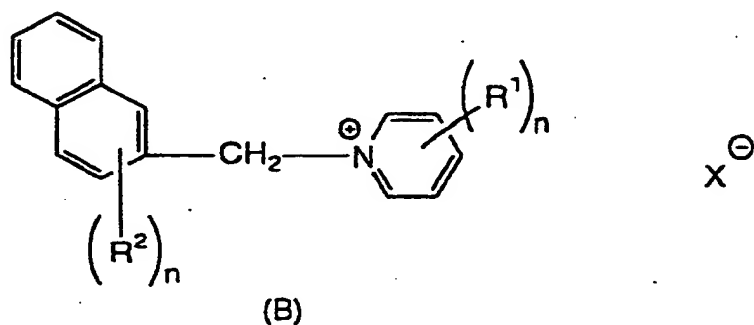
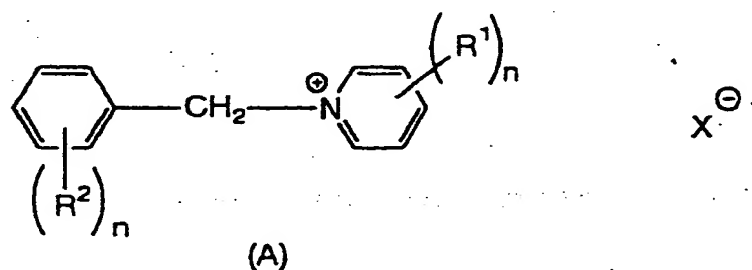
上記ベンジルアンモニウム塩のなかで、 R^1 、 R^2 、 R^3 の一つが置換あるいは無置換のフェニル基で表されるアニリニウム塩が、 R^1 、 R^2 、 R^3 の残りの2個の少なくとも1つが窒素原子の β 位の炭素に置換基を有するアルキル基を有するものもまた、有効である。

【0082】

ベンジルピリジニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0083】

【化33】



【0084】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する。ただし、 R^1 はシアノ基、 R^2 はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基も含む。 n は 1～5 の整数であり、 m は 1～7 の整数である。

X は SbF_6 、 AsF_6 、 PF_6 、 BF_4 、少なくとも 1 個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および CF_3SO_3 、 ClO_4 、ハロゲン原子、 $R-COO$ 、 $R-SO_3$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0085】

前記一般式で表されるベンジルピリジニウム塩 (A) としては、1-(p-オクタデシルオキシベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-(p-オクタデシルオキシベンジル)-4-シアノピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、1-(p-オクタデシルオキシベンジル)-4-シアノピリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

前記一般式で表されるベンジルピリジニウム塩 (B) としては、 α -ナフチルメチルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、 α -ナフチルメチルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、 α -ナフチルメチルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

前記一般式で表されるベンジルピリジニウム塩 (C) としては、シンナミルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、2-ブテニルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムヘキサフルオロホスフェート、シンナミルー(4-オクタデシルオキシ)ピリジニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

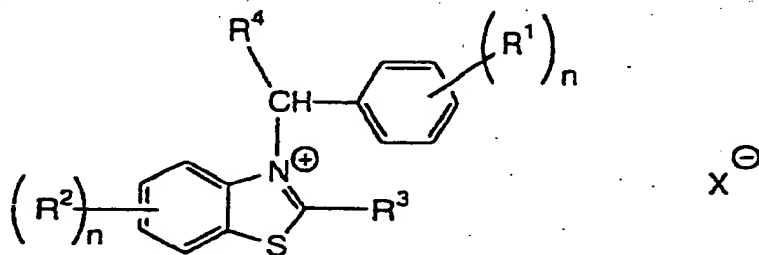
配合量は、モノマー（１）及び高分子化合物（２）の合計に対して通常０．０１～２０重量％、好ましくは０．１～５重量％である。配合量が０．０１重量％未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、２０重量％を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【００８６】

ベンゾチアゾリウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【００８７】

【化３４】



【００８８】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数１～３０の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が１０以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が１０以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 R^1 、 R^2 はニトロ基を含む。 R^4 は水素原子あるいは芳香族基あるいは複素芳香族基、 n は１～５の整数、 m は１～４の整数である。チアゾリウム環のＳ原子がＯ原子で置換されていてもよい。

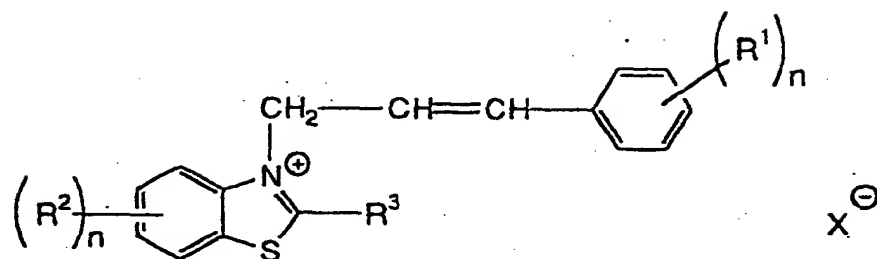
X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも１個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0089】

また、下記一般式で表される化合物を用いてもよい。

【0090】

【化35】



【0091】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 R^1 、 R^2 はニトロ基を含む。 n は1～5の整数、 m は1～4の整数である。チアゾリウム環のS原子がO原子で置換されていてもよい。

Xは SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここでRは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0092】

前記一般式で表されるベンゾチアゾリウム塩としては、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)-2-メチルチオベンゾチアゾリウムヘキサフルオロアンチモネート、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)ベンゾチアゾリウムヘキサフルオロホスフェート、3-(p-オクタデシルオキシベンジル)ベンゾチアゾリウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

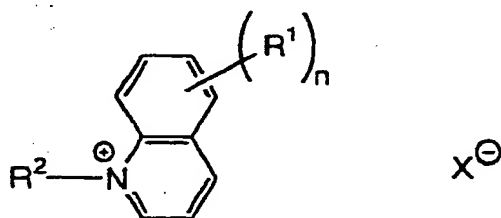
配合量は、モノマー（１）及び高分子化合物（２）の合計に対して通常 0. 0 1 ~ 2 0 重量%、好ましくは 0. 1 ~ 5 重量%である。配合量が 0. 0 1 重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、2 0 重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0 0 9 3】

キノリニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0 0 9 4】

【化 3 6】



【0 0 9 5】

上記一般式中、 R^1 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1 ~ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 R^2 は芳香族基あるいは複素芳香族基で置換されたアルキル基およびエチレンやアセチレン等の不飽和結合で置換されているアルキル基の群より選ばれた基である。 n は 1 ~ 7 の整数である。

X は SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも 1 個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで R は、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0 0 9 6】

前記一般式で表されるキノリニウム塩としてはN-ベンジル-（5-オクタデシルオキシ）キノリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-（1-ナフチルメチル）-5-オクタデシルオキシキノリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-シンナミル-5-オクタデシルオキシキノリニウム ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

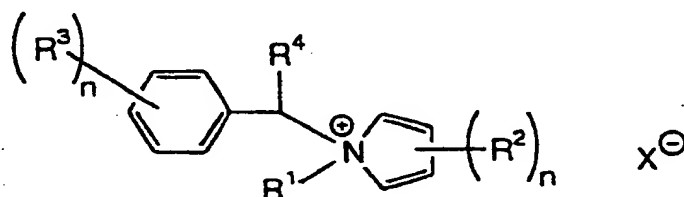
配合量は、モノマー（1）及び高分子化合物（2）の合計に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0097】

ピロリニウム塩としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【0098】

【化37】



【0099】

上記一般式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を一つ以上有する。 R^4 は水素原子またはアルキル基である。 n は1～7の整数である。

Xは SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、少なくとも1個のフッ素原子が水酸基で置換されたこれらアニオン誘導体、および $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、ハロゲン原子、 $R-COO^-$ 、 $R-SO_3^-$ よりなる群から選択されたアニオンを示す。ここで

Rは、アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アルコキシ基等で置換されていてもよいアルキル基もしくはフェニル基である。

【0100】

前記一般式で表されるピロリニウム塩としては、N-(4-オクタデシルオキシベンジル-N-メチルピロリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-ベンジル-N-4-オクタデシルオキシフェニルピロリニウム ヘキサフルオロアンチモネート、N-(4-オクタデシルオキシベンジル-N-メチルピロリニウム ヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

配合量は、モノマー(1)及び高分子化合物(2)の合計に対して通常0.01~20重量%、好ましくは0.1~5重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0101】

3.1.1.2.有機ケイ素化合物系触媒

前記一般式(I-4)で表される有機ケイ素化合物としては、例えば、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)シラノール、トリス(p-オクタデシルオキシフェニル)シラノール、トリス(p-ドコシルオキシフェニル)シラノール、トリス(m-ヘキサデシルオキシフェニル)シラノール、トリス(m-オクタデシルオキシフェニル)シラノール、トリス(m-ドコシルオキシフェニル)シラノール、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)シランジオール、ビス(p-オクタデシルオキシフェニル)シランジオール、ビス(p-ドコシルオキシフェニル)シランジオール、ビス(m-ヘキサデシルオキシフェニル)シランジオール、ビス(m-オクタデシルオキシフェニル)シランジオール、ビス(m-ドコシルオキシフェニル)シランジオール、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)メチルシラノール、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)エチルシラノール、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)プロピルシラノール、ビス(m-ヘキサデシルオキシフェニル)メチルシラノール、ビス(m-ヘキサデシルオキシフェニル)エチルシラノール、ビス(m-ヘキサデシルオキシフェニル)ブ

ロピルシラノール、トリス（6-ヘキサデシルオキシナフチル）シラノール、トリス（6-オクタデシルオキシナフチル）シラノール、トリス（6-ドコシルオキシナフチル）シラノール、ビス（6-ヘキサデシルオキシナフチル）シランジオール、ビス（6-オクタデシルオキシナフチル）シランジオール、および、ビス（6-ドコシルオキシナフチル）シランジオール等が挙げられる。

【0102】

さらに、上記一般式（I-4）で表される有機ケイ素化合物は、水酸基の代わりに加水分解性基で置換されていてもよい。あるいは、上記一般式（I-4）で表される有機ケイ素化合物は、光照射によりシラノールを発生することが可能な置換基が導入されていてもよい。いずれの場合も、本発明の第1の硬化触媒の1成分として用いることができる。

ここで、「加水分解性基」とは、ケイ素に直接結合する残基であって、水の存在下において一定温度以上で加水分解して下記化学式で表されるシラノール性水酸基を生成する残基である。

【0103】

【化38】

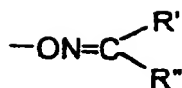


【0104】

このような基としては、例えば、炭素原子数1～5個のアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基、パラクロルフェノキシ基等のアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシロキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等の炭素原子数2～12個のアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基；次式で表わされる基を挙げることができる。

【0105】

【化 3 9】



【0 1 0 6】

(式中、R' および R'' は同一であっても異なってもよく、炭素原子数 1 ～ 5 個のアルキル基を表わす)

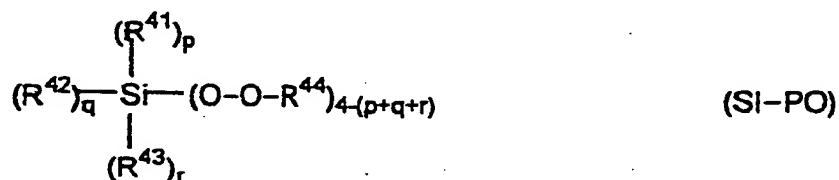
【0 1 0 7】

一方、光照射によってシラノールを生じる置換基を有するケイ素化合物としては、ペルオキシシラノ基、o-ニトロベンジルオキシ基、α-ケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物が好ましい。

上記ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物は、下記一般式 (SI-PO) で表わすことができる。

【0 1 0 8】

【化 4 0】



【0 1 0 9】

(式中、R⁴¹、R⁴² および R⁴³ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1 ～ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する。R⁴⁴ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基、アリール基またはアラルキル基を表わし、p、q、r は各々 0 ～ 3 整数であり、かつ 1 ≤ p + q + r ≤ 3 である。)

【0 1 1 0】

上記一般式において、 R^{41} 、 R^{42} および R^{43} として導入され得る置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) の R^{11} ~ R^{18} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

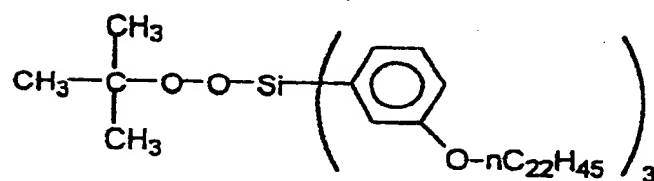
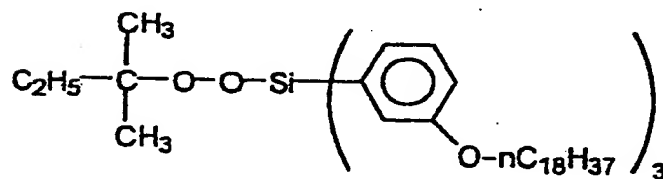
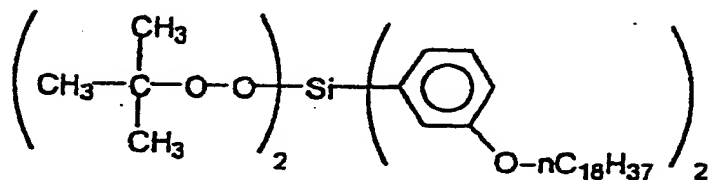
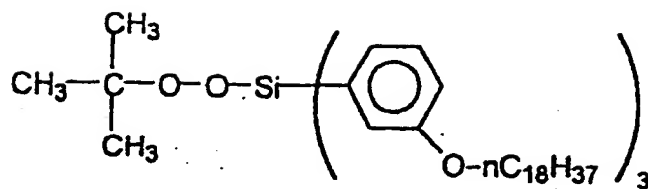
また、上記一般式において、 R^{44} として導入され得るハロゲン原子としては、例えば、塩素および臭素原子を、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、イソペンチルおよびネオペンチル基を、炭素数 1 ~ 5 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシおよび *n*-ペンチルオキシ基を、アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチルおよびアントラニル基を、アラルキル基としては、例えば、ベンジルおよびフェネチル基を、それぞれ挙げる事ができる。なお、これらの基は、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。

【0 1 1 1】

ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げる事ができる。

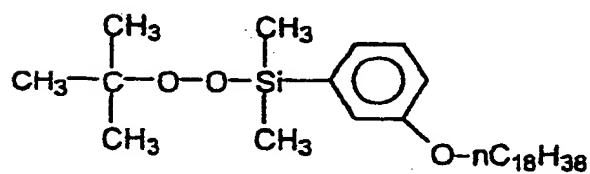
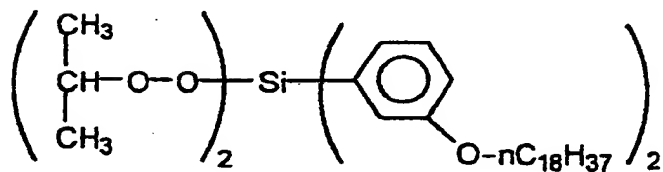
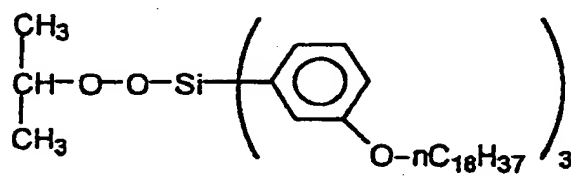
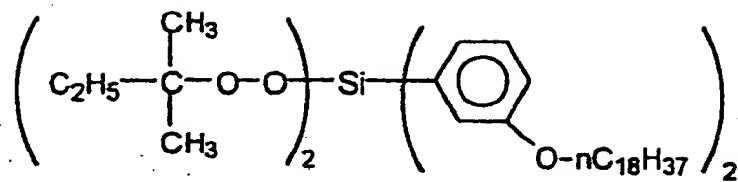
【0 1 1 2】

【化 4 1】



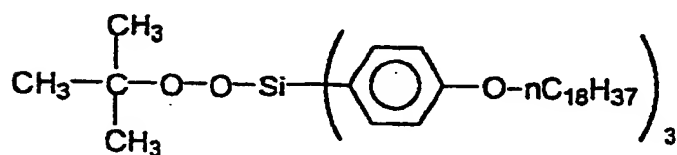
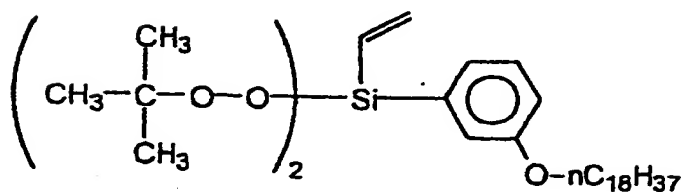
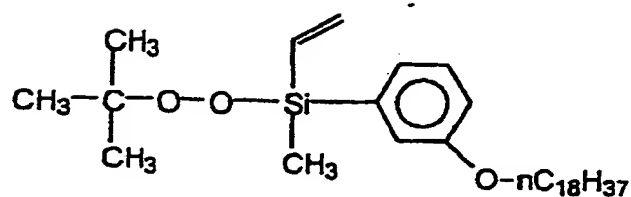
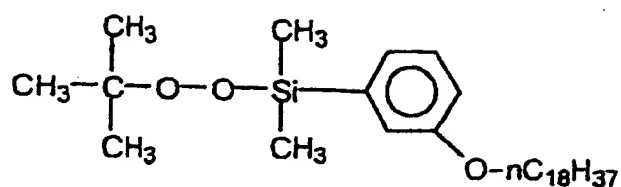
【0 1 1 3】

【化 4 2】



【0 1 1 4】

【化 4 3】

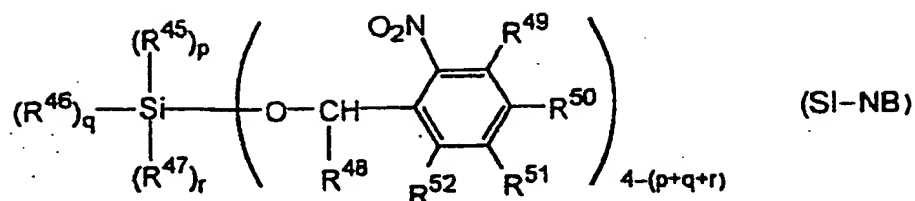


【0115】

前記 α -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、下記一般式（SI-NB）で表わすことができる。

【0116】

【化 4 4】



【0117】

(式中、 R^{45} 、 R^{46} および R^{47} は、同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、炭素原子数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する。 R^{48} は水素原子、炭素数1～10の非置換もしくは置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を表わし、 R^{49} 、 R^{50} 、 R^{51} および R^{52} は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基、メルカプト基、ハロゲン原子、アセチル基、アリル基、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基またはアリールオキシ基を表わし、 p 、 q および r はそれぞれ0～3の整数であって、かつ $0 \leq p + q + r \leq 3$ である。)

【0118】

上記一般式において、 R^{45} 、 R^{46} および R^{47} として導入され得る置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式(I-1)～(I-5)の R^{11} ～ R^{18} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

上記一般式において、炭素数1～10（または炭素数1～5）の非置換もしくは置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基およびシアノメチル基が挙げられ、炭素数1～10（または炭素数1～5）のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、

n-プロポキシ基およびn-ブトキシ基が挙げられる。非置換もしくは置換アリール基としては、例えば、フェニル基、p-メトキシフェニル基、p-クロロフェニル基およびp-トリフルオロメチルフェニル基が挙げられ、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基が挙げられる。

【0119】

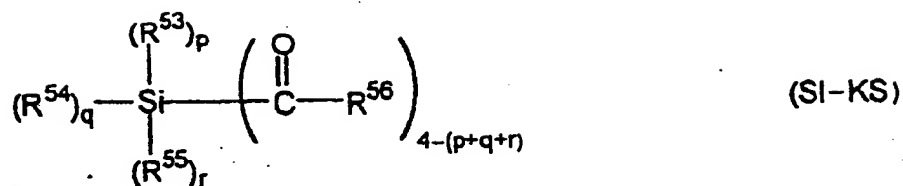
前記o-ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、例えば、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)メチルシラン、ビニルメチル(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、t-ブチルメチル(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、ビス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、メチル(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、t-ブチル(p-ヘキサデシルオキシフェニル)ビス(o-ニトロベンジルオキシ)シラン、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(3,4,5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(4,5,6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(5-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、トリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(4,5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシ)シラン、およびトリス(p-ヘキサデシルオキシフェニル)(2,6-ジニトロベンジルオキシ)シラン等を挙げることができる。

【0120】

前記 α -ケトシリル基を有するケイ素化合物は、下記一般式(SI-KS)で表すことができる。

【0121】

【化 4 5】



【0 1 2 2】

(式中、 R^{53} 、 R^{54} および R^{55} は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素原子数 1～30 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基である。ただし、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する。 R^{56} は、水素原子、ビニル基、アリル基、炭素原子数 1～10 のアルキル基、炭素原子数 1～10 のアルコキシ基、アリール基またはアリールオキシ基を表わし、 p 、 q 、 r はそれぞれ 0～3 の整数であって、かつ $1 \leq p + q + r \leq 3$ である。)

【0 1 2 3】

上記一般式において、 R^{53} 、 R^{54} および R^{55} として導入され得る置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式 (I-1)～(I-5) の R^{11} ～ R^{18} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

また上記一般式において、 R^{56} として導入され得る炭素数 1～10 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基および n -オクチル基を、炭素数 1～10 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、 n -ヘプチルオキシ基および n -オクチルオキシ基を、アリール基としては、例えば、フェニル基およびナフチル基を、アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基およびナフチルオキシ基を、それぞれ挙げることができる。なお、これらの基は、場合によってはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、およびメトキ

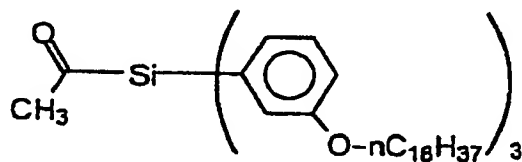
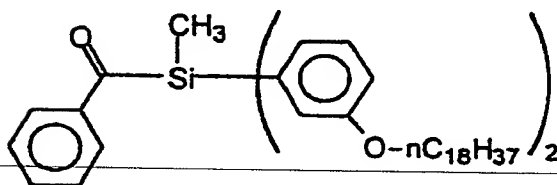
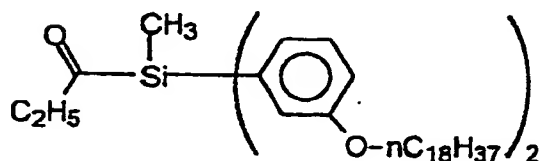
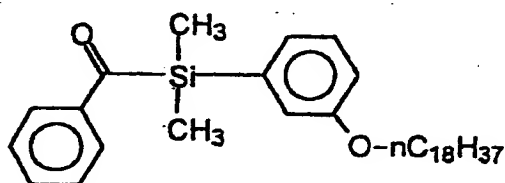
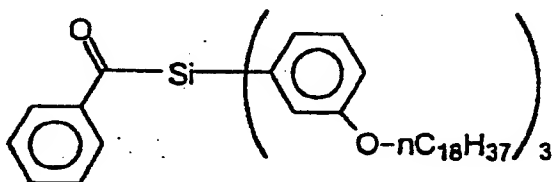
シ基等の置換基を有していてもよい。

【0124】

前記 α -ケトシリル基を有するケイ素化合物のより具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

【0125】

【化46】



【0126】

上記光照射によってシラノールを発生するケイ素化合物は、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられ、その配合量は、モノマー（1）及び高分子化合物（2）の合計に対して通常0.001～20重量%、好ましくは0.1～10重量%である。配合量が0.001重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがあるまた、20重量%を越えて用いることは可能ではあるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくはない。

【0127】

3.1.1.3.フェノール系触媒

前記一般式（I-5）で表される化合物としては、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホンモノオクタデシルエーテル、ビス（4-ヒドロキシ-3-オクタデシルオキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィドモノオクタデシルエーテル、（4-ヒドロキシフェニル）オクタデシルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルモノオクタデシルエーテル、およびビス（2-（6-ヒドロキシフェニル））スルホンモノオクタデシルエーテルなどが挙げられる。

上記化合物は、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられ、その添加量は、組成物中のエポキシ樹脂に対して通常0.01～20重量%、好ましくは0.5～10重量%である。配合量が0.01重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがあり、また20重量%を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分が物性に悪影響を与えるおそれがある。

【0128】

上述したようなカチオン重合触媒成分のうち、一般式（I-4）で表される有機ケイ素化合物および一般式（I-5）で表される化合物は、一般式（II-1）、（II-2）、（II-3）で表される金属化合物と組み合わせて用いられ、この場合には成分の少なくとも一成分が加熱と冷却過程において溶解、析出を可逆的に繰り返せばよく、他方の成分はその限りでない。したがって、この場合において、上記一般式（I-4）、（I-5）で表される化合物、および一般式（II-1）、（II-2）、（II-3）で表される金属化合物（3''）は、必ずしも炭素

数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する必要はない。

【0129】

具体的には、一般式(I-4)で表される有機ケイ素化合物としては、ジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノールなどが挙げられる。

一般式(I-5)で表される化合物としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、シアノフェノール、ニトロフェノール、2,2-ジヒドロキシフェニルプロパン、カテコール、p, p'-ビフェノール、レゾルシノールなどが挙げられる。

また一般式(I-3)で表される鉄芳香族化合物としては、実施例の後で補足説明で述べられるものが挙げられる。

【0130】

また、一般式(I-1)で表されるスルホニウム塩、および一般式(I-2)で表されるヨードニウム塩は、前述の一般式(II-1)、(II-2)、(II-3)で表される金属化合物(3'')と組み合わせて用いることもできる。この場合、金属化合物は上述したように、必ずしも炭素数10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を1つ以上有する必要はない。

【0131】

上述したような一般式(I-1)で表されるスルホニウム塩、(I-2)で表されるヨードニウム塩、および(I-3)で表される鉄芳香族化合物は、熱に対して活性を上げるのみならず、光、電子線などの放射線に対しても活性を有している。すなわち、熱または電子線で励起されたこれらスルホニウム塩、ヨードニウム塩および鉄芳香族化合物は、本発明に係るイオン重合性物質の重合を進行させる硬化触媒であり、こうした触媒とイオン重合性物質等とを配合して本発明の樹脂組成物が調製される。

【0132】

3.1.1.4. カチオン重合触媒(3')でのビニル化合物の重合反応

本発明においてカチオン重合性物質がビニルエーテルなどのビニル化合物の場合には、重合反応に際して通常、触媒、モノマーなどに不活性な溶媒を用いた溶液重合法が行われるが、場合によっては塊状重合法も行われる。

溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレンのような芳香族炭化水素類、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンのような脂肪族炭化水素類、シクロヘキサンのような脂環式炭化水素類、石油エーテル、リグロインのような炭化水素混合物類、クロルベンゼン、ジクロルエタンのようなハロゲン化炭化水素類などが使用でき、また、これらビニル化合物の重合反応は常圧または加圧下で行われ、反応温度は20℃以上の温度、好ましくは工業的に加熱が容易な60～150℃である。

【0133】

3.1.1.5. カチオン重合触媒（3'）と硬化性樹脂成分との混合

また、本発明において重合触媒として使用されるヨードニウム塩、スルホニウム塩、および鉄芳香族化合物は、室温下でカチオン重合反応を開始しないため、必要に応じて予め樹脂組成物（硬化性樹脂成分ともいう。）と触媒とを一液化して保存しておくことも可能である。

【0134】

本発明に使用されるスルホニウム塩、ヨードニウム塩、および鉄芳香族化合物は、モノマー（1）と高分子化合物（2）の合計100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.1～5重量部である。0.01重量部未満の場合には十分な重合物が得られない。一方、20重量部を越える添加量では、重合後の物性において好ましいものが得られず、コスト面においても好ましくない。

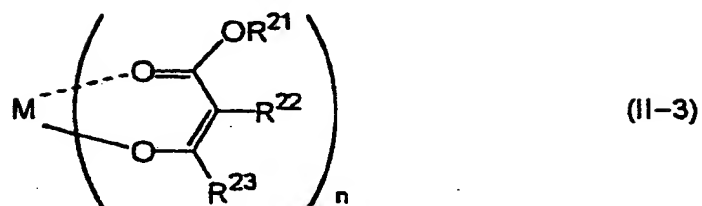
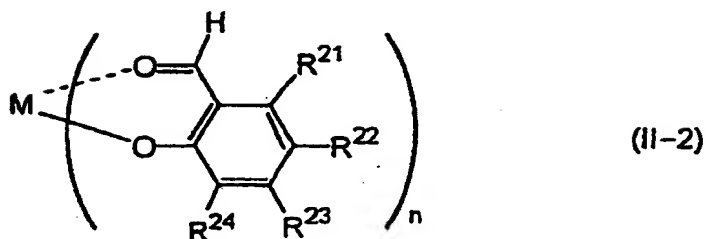
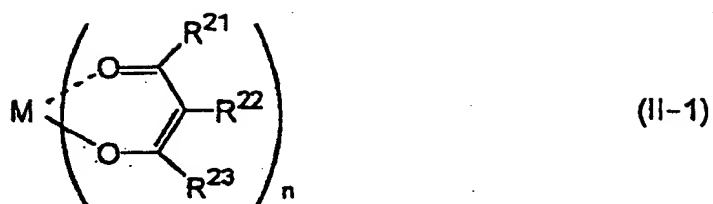
【0135】

3.1.2. 金属化合物（3''）

次に、本発明の第1の硬化触媒の他の成分である金属化合物（3''）について、詳細に説明する。配合され得る金属化合物（3''）の代表的なものとしては、下記一般式（II-1）、（II-2）および（II-3）で表される化合物が挙げられる。

【0136】

【化 47】



【0137】

(上記一般式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、炭素数1～30の置換もしくは非置換の炭化水素基である。ただし、1つの配位子中において R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} および R^{24} の炭素数が10以上であるものを少なくとも1つ以上含むものとする。Mは、Al、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Zn、Ba、Ca、Ce、Pb、Mg、Sn、およびVからなる群から選択され、nは2～4の整数である。)

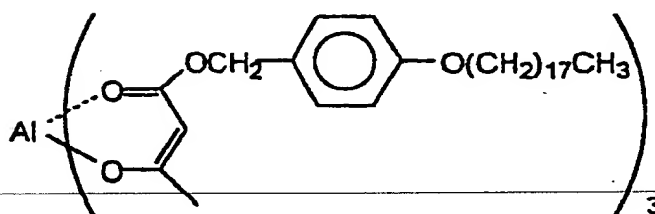
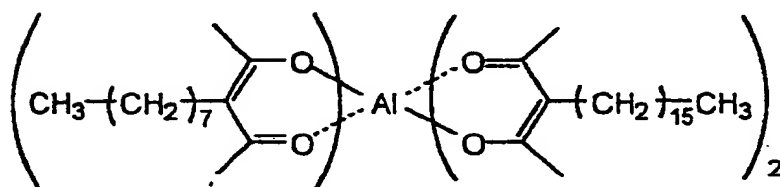
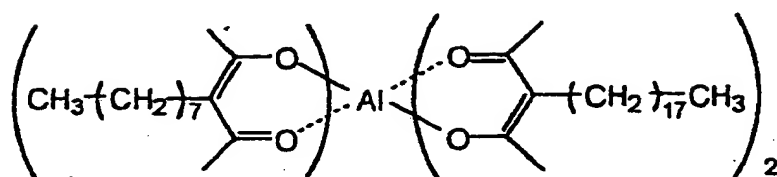
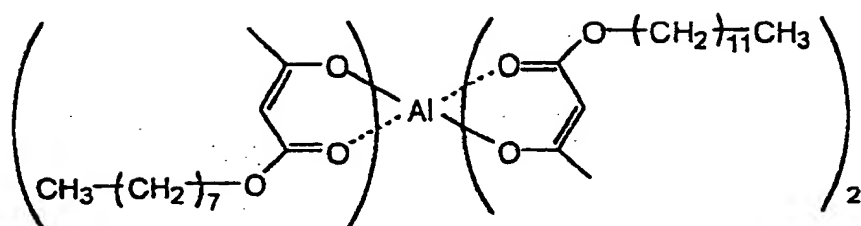
【0138】

前記一般式(II-1)、(II-2)、(II-3)で表される化合物としては、例えば、トリス(オクタデシルアセトアセテート)アルミニウム、トリス(ヘキ

サデシルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (テトラデシルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (ドデシルアセトアセテート) アルミニウム、トリス (オクチルサリチルアルデヒド) アルミニウム、トリス (3-オクタデシルアセチルアセテート) アルミニウム、および下記化学式で表わされる化合物が挙げられる。

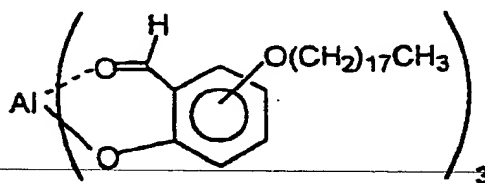
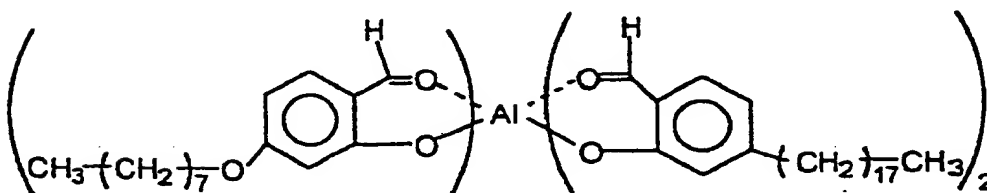
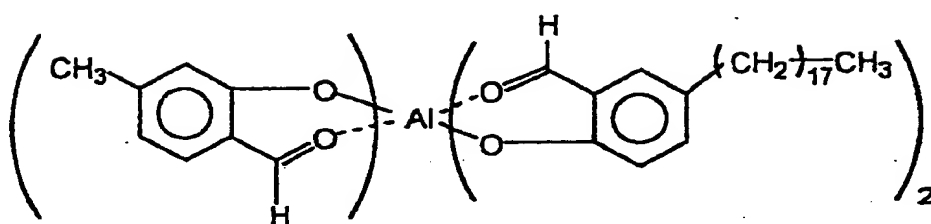
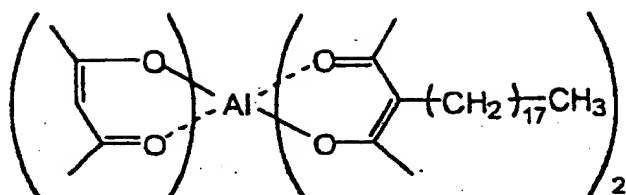
【0139】

【化 4 9】



【0 1 4 1】

【化 50】



【0142】

さらに、上述した化学式におけるアルミニウムを、Ti、Cr、Zr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、ZrまたはZn原子に変更したキレート化合物もまた、本発明の第1の硬化触媒の金属化合物(3")成分として用いることができる

なお、上述した一般式 (II-1)、(II-2)、(II-3) で表される化合物においては、金属原子 (M) の結合手が全て配位子と結合している必要はなく、配位子の代わりに 1 個のアルコキシ基、フェノキシ基、アシロキシ基と結合していてもよい。また、全ての結合手がこれらの基と結合していてもよい。

これらの金属化合物 (3'') は、組成物中に 1 種または 2 種以上が混合して用いられ、その添加量は、組成物中のエポキシ樹脂等のモノマー (1) と高分子化合物 (2) に対して通常 0.01 ~ 20 重量%、好ましくは 0.5 ~ 10 重量% である。配合量が 0.01 重量% 未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20 重量% を越えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分が物性に悪影響を与える場合があり、好ましくない。これらの金属化合物 (3'') を用いた場合には、硬化後の樹脂中にイオン性物質を残留させることがほとんどない。

【0143】

3.1.3. 金属化合物 (3'') と組み合わせて用い得る化合物

本発明の第 1 の硬化触媒は、上述したようなカチオン重合触媒成分および金属化合物 (3'') の少なくとも 1 種を含有するものであり、いずれか一方の成分が含まれない場合もあり得る。

例えば金属化合物 (3'') は、次のような他の成分と組み合わせて、本発明の第 1 の硬化触媒を構成することができる。金属化合物 (3'') と混合して用い得る化合物としては、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシラン、ケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサンおよびフェノール化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。

なお、ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物、または光照射によりシラノールを発生することが可能なケイ素化合物もまた、上述したような金属化合物 (3'') と組み合わせて第 1 の硬化触媒を得ることができる。

ここで、「加水分解性基」とは、一般式 (I-4) に導入され得る基としてすでに説明したようなケイ素に直接結合する残基であり、前述と同様の基が挙げら

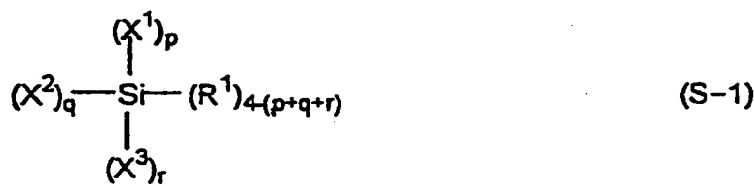
れる。

【0144】

3.1.3.1.水酸基を有するオルガノシラン、水酸基を有するオルガノシロキサン
用い得るオルガノシランは、下記一般式（S-1）で表わすことができる。

【0145】

【化51】



【0146】

（式中、 R^1 は水酸基または前記加水分解性基を意味し、 X^1 、 X^2 および X^3 は同一であっても異なってもよく、各々、炭素原子数1～12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラニトロフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；またはアセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わし、 p 、 q および r は各々0～3の整数であって、 $p+q+r$ は3以下である）

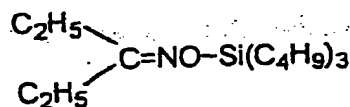
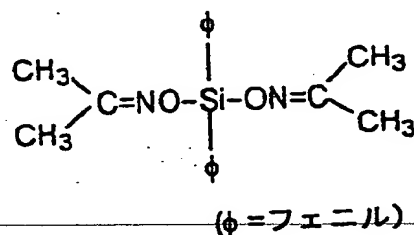
【0147】

前記オルガノシランのうち、第1の硬化触媒においてより好ましいものの具体例としては、ジフェニルシランジオール、トリフェニルシラノール、ジフェニル（メチル）シラノール、フェニル（ビニル）シランジオール、トリ（パラメトキシフェニル）シラノール、トリアセチルシラノール、ジフェニル（エチル）シラノール、ジフェニル（プロピル）シラノール、トリ（パラニトロフェニル）シラノール、フェニルジビニルシラノール、2-ブテニルジフェニルシラノール、ジ（2-ペンテニル）フェニルシラノール、フェニルジプロピルシラノール、パラメチルベンジルジメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリメチルシラノール、トリプロピルシラノール、トリブチルシラノール、トリイソブチルシラノール、

ールのようなシラノール類を挙げることができる。また、加水分解性基を有するオルガノシランの具体例としては、トリフェニル（メトキシ）シラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニル（エトキシ）シラン、ジフェニル（メチル）メトキシシラン、フェニル（ビニル）（メチル）（メトキシ）シラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリ（パラメトキシフェニル）メトキシシラン、トリアセチル（メトキシ）シラン、ジフェニル（エチル）（エトキシ）シラン、ジフェニル（プロピル）（エトキシ）シラン、ジフェニル（メチル）（アセトキシ）シラン、ジフェニルジプロピオニルオキシシラン、ジフェニル（メチル）（トリフェニルアセトキシ）シラン、トリ（パラニトロフェニル）（メトキシ）シラン、トリアセチル（メトキシ）シラン、フェニルジビニル（プロポキシ）シラン、2-ブテニルジフェニル（メトキシ）シラン、ジ（2-ペンテニル）（フェニル）（エトキシ）シラン、フェニルジプロピル（メトキシ）シラン、トリ（パラメトキシフェニル）（エトキシ）シラン、パラメチルベンジルトリメトキシシラン、トリフルオロアセチルトリメトキシシラン、ジ（パラクロルフェニル）ジエトキシシラン、トリエチル（メトキシ）シラン、トリメチル（メトキシ）シラン、トリプロピル（メトキシ）シラン、トリブチル（エトキシ）シラン、トリイソブチル（アセトキシ）シラン、および下記化学式で表わされる化合物を挙げることができる。

【0148】

【化52】



【0149】

さらに、前記例の他に、水酸基と加水分解性基との両方を有するオルガノシランも勿論用いることができる。

【0150】

上述したようなケイ素原子に直接結合した水酸基または加水分解性基を有するオルガノシランは、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられる。

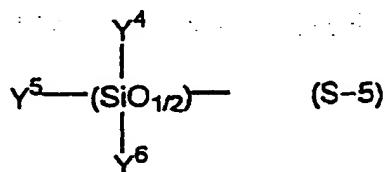
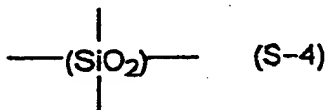
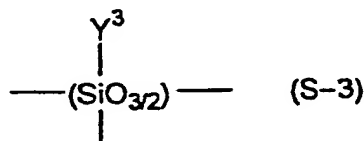
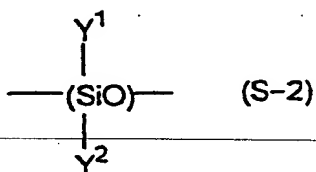
その配合量は、モノマー(1)及び高分子化合物(2)の合計に対して、通常0.001~20重量%、好ましくは0.01~10重量%である。配合量が0.001%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくない。

【0151】

本発明の第1の硬化触媒に好適に用いることができるオルガノシロキサンは、下記式(S-2)で表わされる二官能性単位および/または下記式(S-3)で表わされる三官能性単位からなる、分岐を有することもある直鎖状または環状のシロキサンであり、場合によっては下記式(S-4)で表わされる四官能性単位を含んでいてもよい。さらに、このオルガノシロキサンは、シロキサン鎖が末端を有する場合には、下記式(S-5)で表わされる一官能性単位によって封じられたものであり、特に、構成単位の少なくとも1つが水酸基または加水分解性基を少なくとも1つ含む。

【0152】

【化53】



【0 1 5 3】

(式中、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 および Y^6 は同一であっても異なってもよく、各々、水酸基もしくは加水分解性基；炭素原子数 1 ～ 1 2 個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラシアノフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わす)

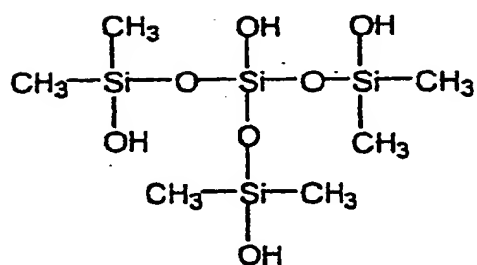
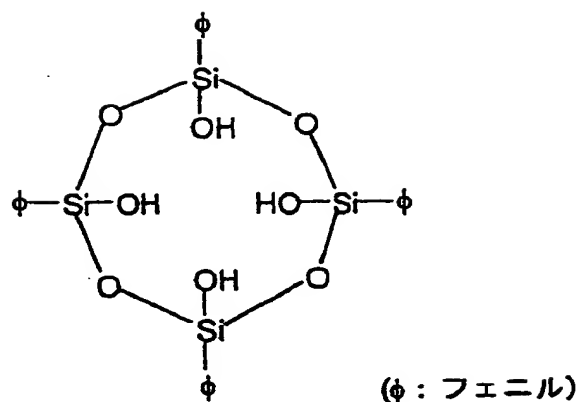
【0 1 5 4】

前記オルガノシロキサンのうち、重合度が 5 0 以下で、水酸基および／または加水分解性基の当量が 1, 0 0 0 以下のものがより好ましく、さらには当量が 5 0 ～ 5 0 0 であるものが好ましい。

このような好ましいオルガノシロキサンの具体例としては、水酸基を有するものとして、1, 3-ジヒドロキシ-1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニルジシロキサン、1, 5-ジヒドロキシ-1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリフェニルトリシロキサン、1, 7-ジヒドロキシ-1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラフェニルテトラシロキサン、1, 3-ジヒドロキシテトラフェニルジシロキサン、1, 5-ジヒドロキシヘキサフェニルトリシロキサン、1, 7-ジヒドロキシオクタフェニルテトラシロキサン、1, 5-ジヒドロキシ-3, 3-ジメチル-1, 1, 5, 5-テトラフェニルトリシロキサン、1, 3-ジヒドロキシテトラ(ジメチルフェニル)ジシロキサン、1, 5-ジヒドロキシヘキサエチルトリシロキサン、1, 7-ジヒドロキシオクタプロピルテトラシロキサン、1, 3, 5-トリヒドロキシ-3-エチル-1, 1, 5, 5-テトラメチルトリシロキサン、1, 5-ジヒドロキシ-1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジ-*p*-トリルトリシロキサン、および下記化学式で表わされる化合物を挙げることができる。

【0 1 5 5】

【化 5 4】



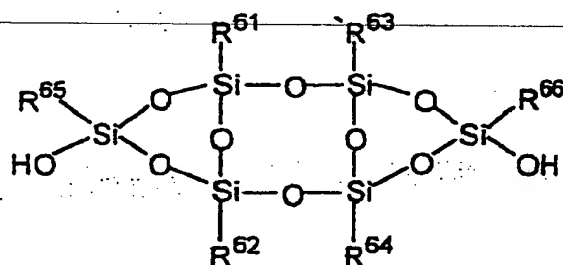
【0 1 5 6】

また、SH 6 0 1 8 (トーレシリコン (株) 製 : 水酸基当量 4 0 0、分子量 1, 6 0 0 のメチルフェニルポリシロキサン) などの商品名で入手し得るシリコン樹脂も用いることができる。

一般に、下記一般式で表わされるポリシロキサンも使用することができる。

【0 1 5 7】

【化 5 5】



【0158】

(上記一般式中、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} および R^{66} は同一でも異なってもよく、それぞれ水酸基もしくは加水分解性基；炭素原子数1～12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、パラメトキシフェニル基、パラクロルフェニル基、パラシアノフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、パラメトキシベンジル基、パラメチルベンジル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；アセチル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基等のアシル基を表わす。)

【0159】

上述したようなケイ素原子に直接結合した水酸基を有するオルガノシロキサンは、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられる。

その配合量は、モノマー(1)及び高分子化合物(2)の合計に対して、通常0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%である。配合量が0.001%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくない。

【0160】

3.1.3.2. 光照射によりシラノールを発生することが可能なケイ素化合物

配合され得る光照射によってシラノールを生ずるケイ素化合物としては、ペルオキシシラノ基、 α -ニトロベンジルオキシ基、 α -ケトシリル基のいずれかを有するケイ素化合物が好ましい。

ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物は、一般式(I-4)においてすでに説明したような一般式(SI-PO)で表される化合物である。ただし、この場合には、前記一般式中の R^{41} 、 R^{42} 、および R^{43} としては、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基、アリール基またはアラルキル基が導入される。これらは、同一であっても異なってもよい。

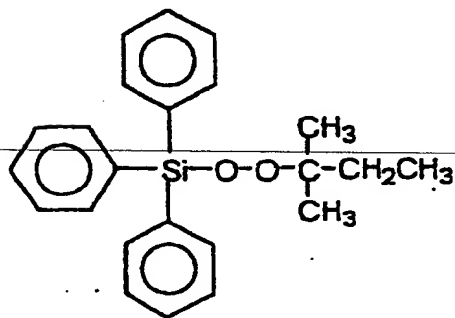
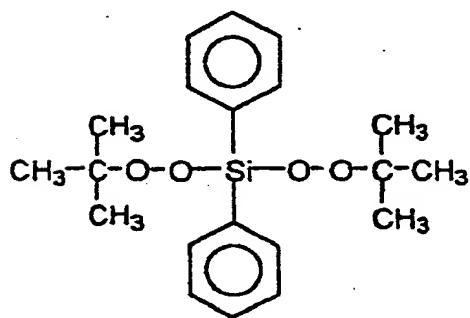
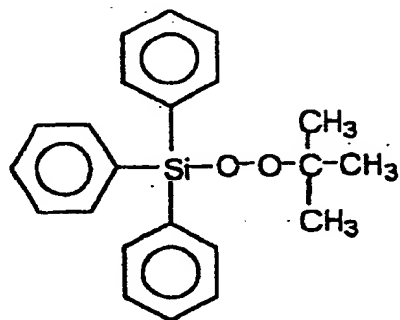
ハロゲン原子、炭素数1～5のアルキル基等としては、 R^{44} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

【0161】

ペルオキシシラノ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

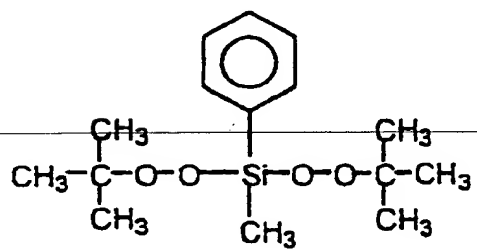
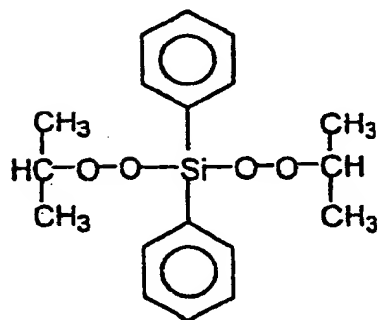
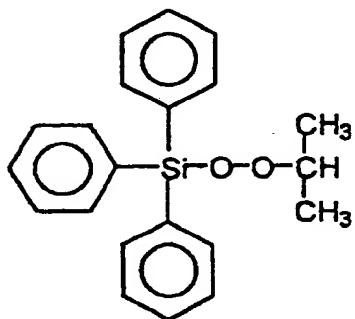
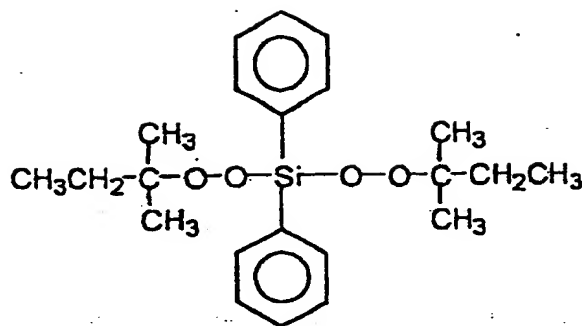
【0162】

【化56】



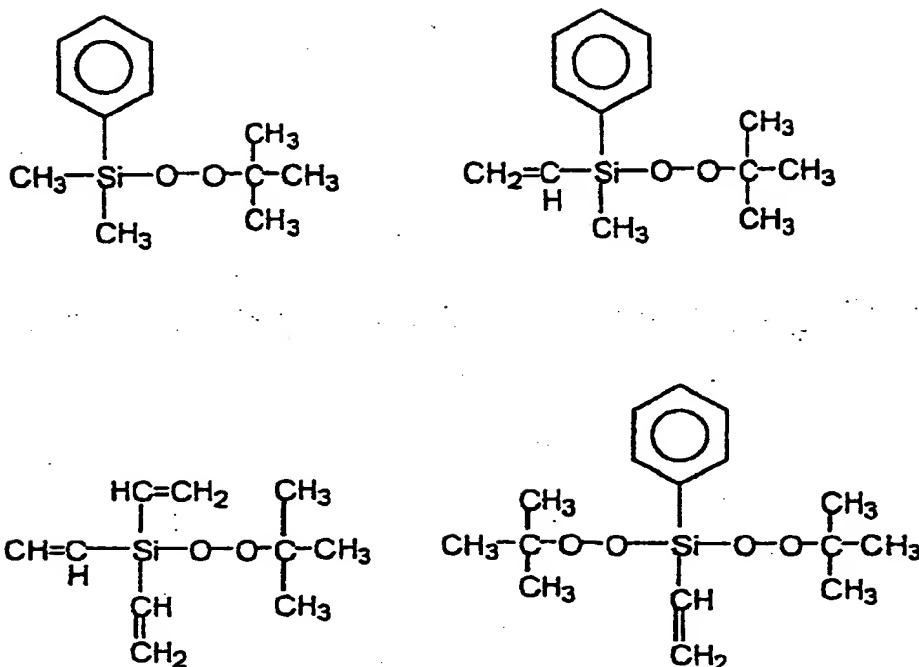
【0163】

【化 5 7】



【0 1 6 4】

【化 58】



【0165】

前記 α -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、一般式 (I-4) においてすでに説明したような一般式 (SI-NB) で表される化合物である。ただしこの場合には、 R^{45} 、 R^{46} 、および R^{47} としては、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリル基、炭素数 1~10 の置換もしくは非置換のアルキル基、炭素数 1~10 のアルコキシ基、置換もしくは非置換のアリール基、アリールオキシ基またはシロキシ基が導入される。これらは同一であっても異なってもよい。

ハロゲン原子としては、例えば塩素原子および臭素原子を、炭素数 1~10 の置換もしくは非置換アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、クロロメチル基、クロロエチル基、フルオロメチル基およびシアノメチル基が挙げられ、炭素数 1~10 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基および n -ブトキシ基が挙げられる。非置換もしくは置換アリール基としては、例えば、フェニル基、 p -メトキシフェニル基、 p -クロロフェニル基および p -トリフルオロメチルフェニル基が挙げられ、アリールオキシ基としては

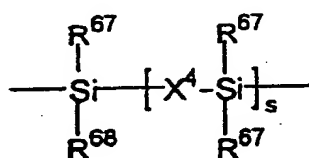
、例えば、フェノキシ基が挙げられる。

【0 1 6 6】

また、前記 α -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物は、 α -ニトロベンジルオキシ基を末端基とし、主鎖が次式で表わされる基からなる化合物であってもよい。

【0 1 6 7】

【化 5 9】



【0 1 6 8】

(式中、 s は 1 以上の整数を表わし、 R^{67} および R^{68} は同一であっても異なってもよく、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、ビニル基、アリル基、炭素数 1 ~ 10 の非置換もしくは置換アルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、非置換もしくは置換アリール基、アリールオキシ基又はシロキシ基を表わし、 X^4 は酸素原子、アルキレン基またはアリールジイル基を表わす。)

【0 1 6 9】

前記 α -ニトロベンジルオキシ基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、トリメチル (α -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルフェニル (α -ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル (α -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (α -ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル (α -ニトロベンジルオキシ) シラン、 t -ブチルメチルフェニル (α -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリエチル (α -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリ (2-クロロエチル) - α -ニトロベンジルオキシシラン、トリ (p-トリフルオロメチルフェニル- α -ニトロベンジルオキシ) シラン、トリメチル [α - (α -ニトロフェニル) - α -ニトロベンジルオキシ] シラン、ジメチルフェニル [α - (α -ニトロフェニル) - α -ニトロベンジルオキシ] シラン、メチルフェニルジ [α - (α -ニトロフェニル) - α -ニトロベンジルオキシ] シ

ラン、トリフェニル (α -エチル-*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリメチル (3-メチル-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルフェニル (3, 4, 5-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (4, 5, 6-トリメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル (5-メチル-4-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (4, 5-ジメチル-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル (4, 5-ジクロロ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (2, 6-ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルメチル (2, 4-ジニトロベンジルオキシ) シラン、トリフェニル (3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルメチルフェニル (3, 4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジメチルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、メチルフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、ビニルフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、*t*-ブチルフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジエチルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、2-クロロエチルフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (3-メトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (3, 4-ジメトキシ-2-ニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (2, 6-ジニトロベンジルオキシ) シラン、ジフェニルジ (2, 4-ジニトロベンジルオキシ) シラン、メチルトリ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、フェニルトリ (*o*-ニトロベンジルオキシ) シラン、*p*-ビス (*o*-ニトロベンジルオキシジメチルシリル) ベンゼン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサフェニル-1, 5-ジ (*o*-ニトロベンジルオキシ) トリシロキサン、および SiCl 含有シリコーン樹脂と *o*-ニトロベンジアルコールとの反応により生成するケイ素化合物を挙げることができる。

【0170】

前記 α -ケトシリル基を有するケイ素化合物は、一般式 (I-4) においてすでに説明したような一般式 (SI-KS) で表される化合物である。ただしこの場合には、前記一般式中の R^{53} 、 R^{54} および R^{55} としては、水素原子、ビニル基

、アリル基、炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 1 0 のアルコキシ基、アリール基またはアリルオキシ基が導入される。これらは同一であっても異なっているもよい。

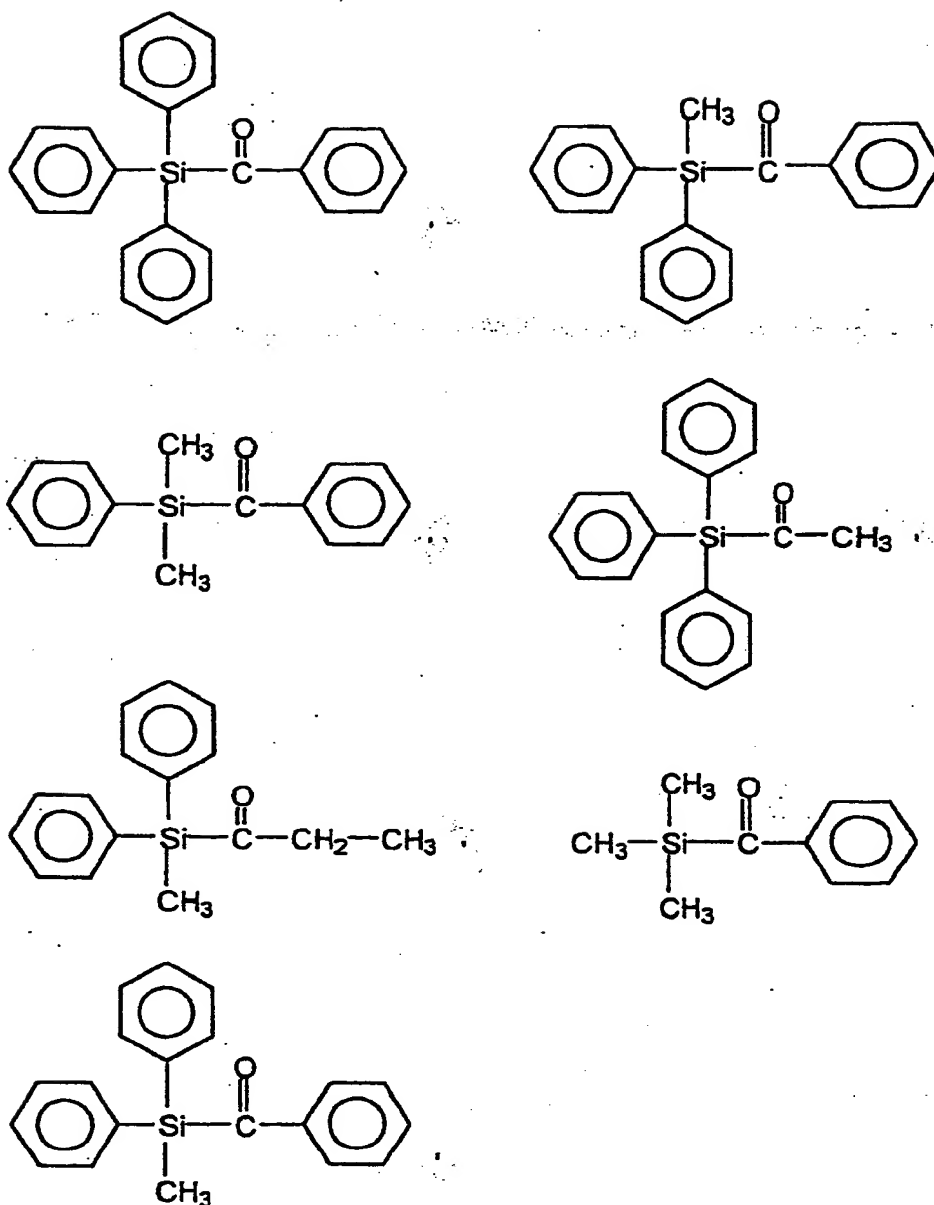
R^{53} 、 R^{54} および R^{55} に導入され得る炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基、炭素数 1 ～ 1 0 のアルコキシ基等としては、 R^{56} に導入され得る基として列挙したものが挙げられる。

【0 1 7 1】

α -ケトシリル基を有するケイ素化合物の具体的な例としては、下記化学式で表わされる化合物を挙げることができる。

【0 1 7 2】

【化 6 0】



【0 1 7 3】

上述したような光照射によってシラノールを発生するケイ素化合物は、組成物中に1種もしくは2種以上が混合して用いられ、その配合量は、モノマー（1）及び高分子化合物（2）の合計に対して通常0.001～20重量%、好ましくは0.01～10重量%である。配合量が0.001重量%未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20重量%を越えて用いることは可能ではあるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ま

しくはない。

【0174】

3.1.3.3.フェノール化合物

用い得るフェノール化合物としては、例えば、下記一般式 (Ph-1) で表されるものが挙げられる。

【0175】

【化61】



【0176】

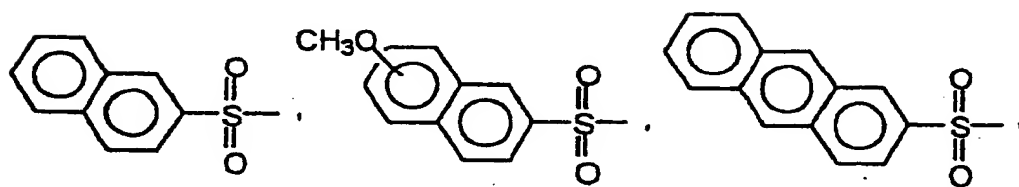
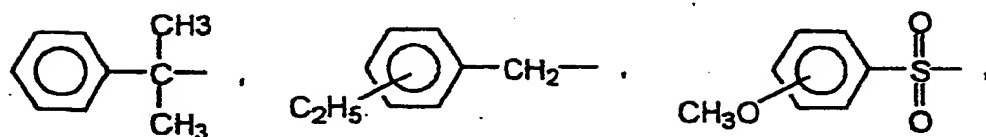
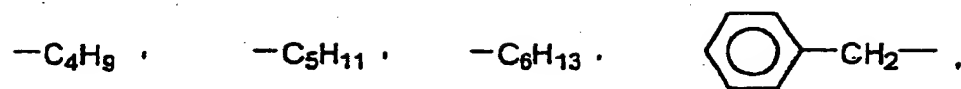
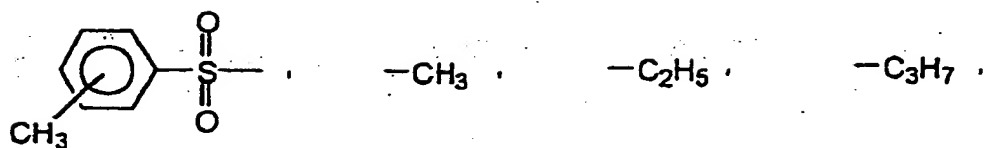
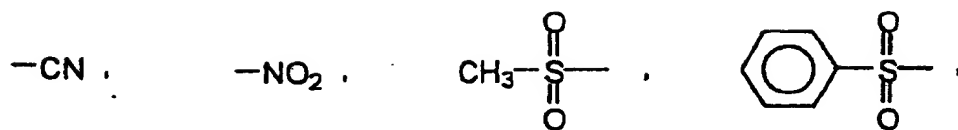
(上記一般式 (Ph-1) 中、 Ar^2 は置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基を表わし、 n は 1~10 の整数である。)

【0177】

前記一般式 (Ph-1) において、 Ar^2 で表わされる置換もしくは非置換の芳香族基または複素芳香族基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) の R^{11} ~ R^{18} に導入され得るとして列挙したような基を挙げることができる。これらの置換された芳香族基または複素芳香族基の置換基としては、炭素数が 1 以上の有機基を挙げることができ、複数存在する場合には、各々同一であっても異なってもよい。このような置換基の具体的な例としては、以下に示す有機基を挙げることができる。

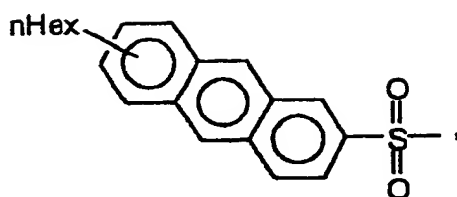
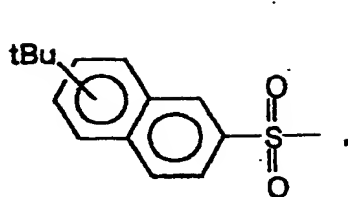
【0178】

【化 6 2】



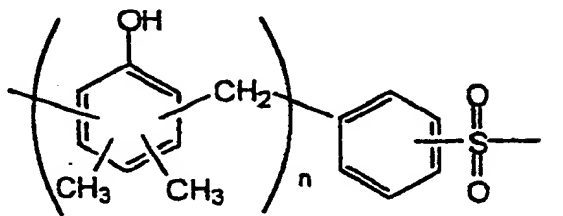
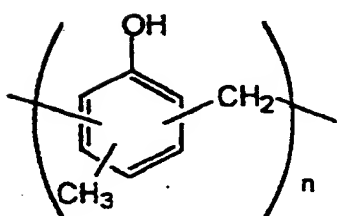
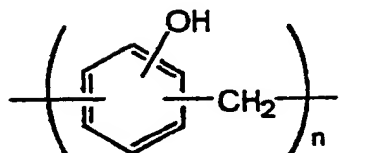
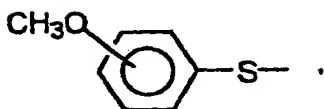
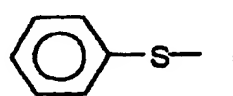
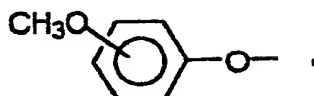
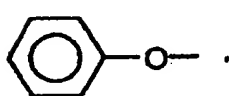
【0 1 7 9】

【化 63】



(Buはブチル基を表わす)

(Hexはヘキシル基を表わす)

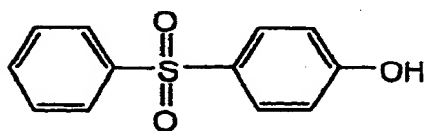
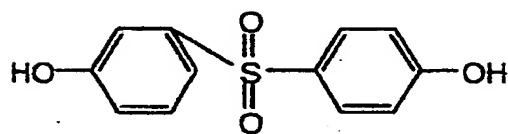
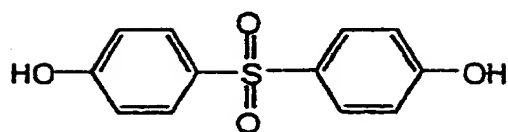
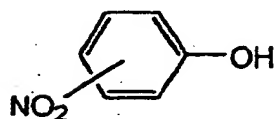
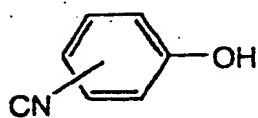


【0180】

前記一般式 (Ph-1) で表わされる化合物のより具体的な例としては、以下に示す化合物を挙げることができる。

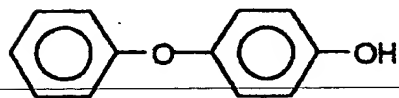
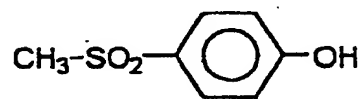
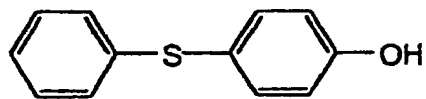
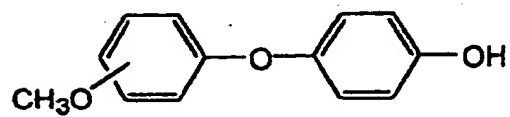
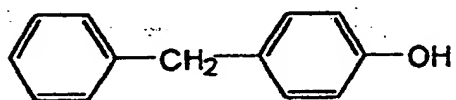
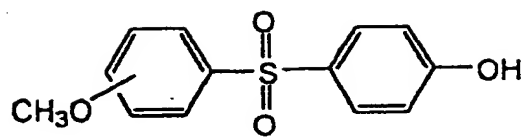
【0181】

【化 6 4】



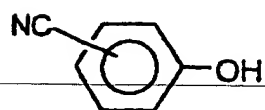
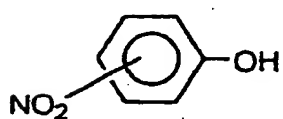
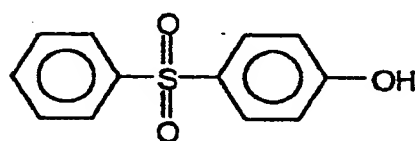
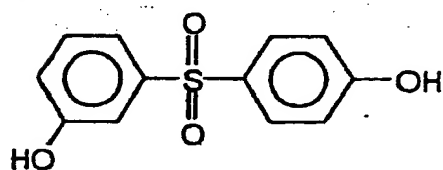
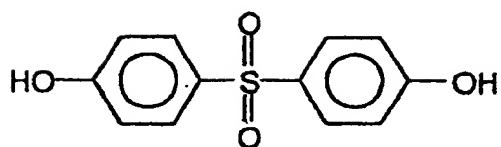
【0 1 8 2】

【化 6 5】



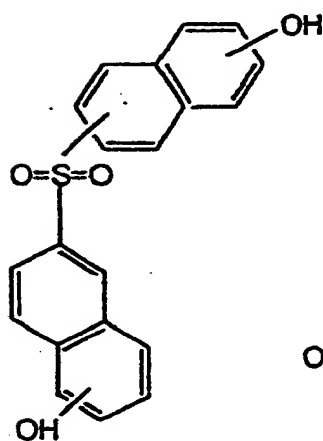
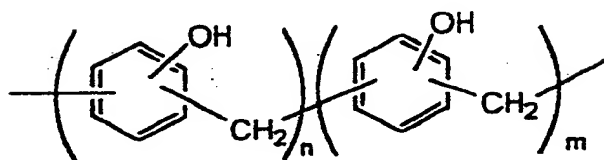
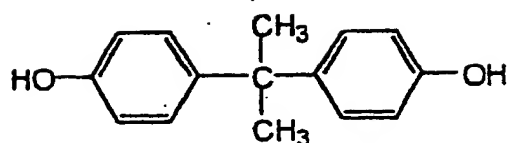
【0 1 8 3】

【化 6 6】

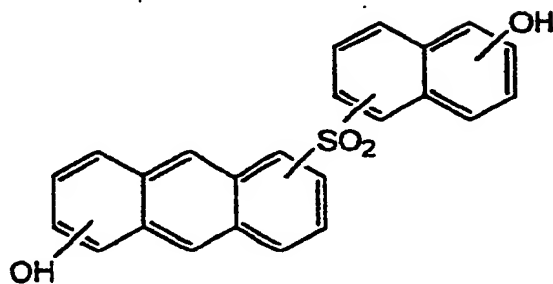


【0 1 8 4】

【化 6 7】



【0 1 8 5】



これらのフェノール化合物は、単独または複数種を組み合わせて用いることができる。

【0 1 8 6】

本発明の第 1 の硬化触媒において上述したようなフェノール化合物を配合する場合には、その配合量は、モノマー (1) 及び高分子化合物 (2) の合計に対して 0. 1 ～ 5 0 重量%程度とすることが好ましい。0. 1 重量%未満の場合には、硬化反応を十分に進行させることが困難となる。一方、5 0 重量%を越えると、コスト高や硬化物の機械的強度が低下する傾向にある。

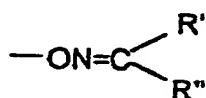
【0 1 8 7】

3.1.3.4.加水分解性基を有する有機ケイ素化合物

ケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物としては、炭素原子数 1 ～ 5 個のアルコキシ基；フェノキシ基、トリルオキシ基、パラメトキシフェノキシ基、パラニトロフェノキシ基、ベンジルオキシ基、パラクロルフェノキシ基等のアリールオキシ基；アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、フェニルアセトキシ基、ホルミルオキシ基等のアシロキシ基；ビニルオキシ基、アリルオキシ基等の炭素原子数 2 ～ 12 個のアルケニルオキシ基；ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアラルキルオキシ基；次式で表わされる基を有する有機ケイ素化合物を挙げることができる。

【0188】

【化68】



【0189】

(式中、R' および R'' は同一であっても異なってもよく、炭素原子数 1 ～ 5 個のアルキル基を表わす)

【0190】

上述したようなケイ素原子に直接結合した加水分解性基を有する有機ケイ素化合物は、組成物中に 1 種もしくは 2 種以上が混合して用いられる。その配合量は、モノマー (1) 及び高分子化合物 (2) の合計に対して、通常 0.001 ～ 20 重量%、好ましくは 0.01 ～ 10 重量%である。配合量が 0.001 %未満である場合には、硬化が不十分になるおそれがある。また、20 重量部を超えて用いることは可能であるが、コスト高や触媒成分の分解生成物が問題となる場合があり、好ましくない。

【0191】

3.2. 第 2 の硬化触媒

次に、本発明の第 2 の硬化触媒について説明する。

本発明の第 2 の硬化触媒は、前記一般式 (III-1') および (III-2) で表

わされる化合物からなる群から選択された少なくとも1種の化合物を含有する。

【0192】

前記一般式 (III-1') において R^1 、 R^2 および R^3 として導入され得る炭化水素基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) の $R^{11} \sim R^{18}$ に導入され得るとして列挙したような基を挙げることができる。なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 がいずれも炭素数が10以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基あるいは複素芳香族基であれば、より好ましい。

【0193】

具体的には、前記一般式 (III-1') で表される化合物としては、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) ブチルホスフィン、ビス (m-オクタデシルオキシフェニル) ブチルホスフィン、ビス (p-オクタデシルオキシフェニル) デシルホスフィン、p-オクタデシルオキシフェニルジブチルホスフィン、p-オクタデシルオキシフェニルオクタデシルホスフィン等が挙げられる。

【0194】

また、前記一般式 (III-1') で表される化合物としては、前記一般式 (III-1) で表される化合物を用いることができる。

前記一般式 (III-1) において R^{31} として導入され得る炭化水素基、および一般式 (III-2) において R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} として導入され得る炭化水素基としては、前記一般式 (I-1) ~ (I-5) の $R^{11} \sim R^{18}$ に導入され得るとして列挙したような基を挙げることができる。また、こうした炭化水素基は、F、Si、O、N、S等のヘテロ原子が含有されていてもよい。

一般式 (III-1)、(III-2) で表わされる化合物としては、前述のものが挙げられる。

【0195】

一般式 (III-1) あるいは一般式 (III-2) と同様に用いられるアニオン系触媒としては、以下の化合物類を挙げることができる。

具体的なアニオン系化合物としては、直鎖状第3級アミン、ピペラジン、ピリジン、ピコリン、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセン-1、ベンジルアミン、2-(アミノメチル) フェノール、2,4,6-トリス (アミノメ

チル) フェノール等の誘導体を用いることができる。これら誘導体にはハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、水素原子、炭素数 1 ~ 3 0 の置換もしくは非置換の炭化水素基、置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を有し、さらに炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 1 0 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する芳香族基または複素芳香族基を 1 つ以上有する。

【0 1 9 6】

上述したような本発明の第 2 の硬化触媒は、樹脂成分 (モノマー (1) 及び高分子化合物 (2) の合計) に対して 0. 0 1 ~ 2 0 重量%の割合で配合して樹脂組成物を調製することが好ましい。0. 0 1 %未満の場合には、硬化反応を十分に進行させることが困難となり、一方、2 0 重量%を越えると、コスト高や硬化物の機械的強度が低下する傾向にある。

【0 1 9 7】

3.3. 硬化触媒のその他の特徴

本発明に係る第 1 の硬化触媒は、カチオン重合触媒 (3') および金属化合物 (3'') の少なくとも 1 種を含有し、成分 (1) 及び/又は成分 (2) 中において加熱、冷却によって可逆的に溶解、析出を行うことが可能であるという特性を有している。

また第 2 の硬化触媒は、P および N 原子からなる群から選択された少なくとも 1 種の原子を含み、エポキシ樹脂中において加熱により均一に溶解し、さらに冷却過程において析出するという特性を有している。

上記の場合の析出とは、硬化触媒がエポキシ樹脂中においてコロイドやミセル、結晶等の形態をとることを意味する。例えば、活性部位である N 原子や、P 原子部分が上記形態をとることにより、エポキシ基やエステル基、フェノール性水酸基等の反応活性部位から遮蔽されている状態を示す。この状態を作り出すためには、例えば、炭素数の大きい置換または非置換の炭化水素基を有する化合物などが有効である。なお、炭素数の大きい炭化水素基とは、具体的には、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコシル基等を表わす。

【0 1 9 8】

4. 他の添加剤

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、酸無水物やフェノール樹脂のようなエポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤、体質顔料、防錆顔料、着色顔料等の顔料類、反応性希釈剤、有機溶媒、沈降防止剤、タレどめ剤、湿潤剤、オキセタン基やヒドロキシル基を有するエポキシ用反応促進剤、付着性付与剤、脱水剤、消泡剤、レベリング剤、などの通常の塗料用添加剤などを適宜含有してもよい。

【0199】

5. 多層プリント配線板の製造方法

次に、本発明に係わる多層プリント配線板の製造方法について説明する。

まず、導体回路を形成した基板上に、上記硬化性樹脂組成物を使用して、絶縁層を形成する。硬化性樹脂組成物を塗布する基板としては、例えばプラスチック基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板等を使用することができ、具体的にはガラスエポキシ基板、ビスマレイミドトリアジン化合物基板、ポリイミド基板、アルミニウム基板、鉄基板等を使用することができる。

導体回路を形成した上記基板上に前記樹脂絶縁層を形成する法方としては、上記絶縁性樹脂組成物の溶液を、例えば、ローラーコート法、ディップコート法、スプレイコート法、スピナーコート法、カーテンコート法、スロットコート法、スクリーン印刷法等の各種手段により塗布する方法、あるいは上記絶縁性樹脂組成物をフィルム状に加工した、樹脂フィルムを貼付する方法を適用することもできる。

また、前記樹脂絶縁層の好適な厚さは、通常20～100 μ m程度であるが、特に高い絶縁性が要求される場合にはそれ以上に厚くすることもできる。

【0200】

6. 硬化方法及び加工

本発明の絶縁性樹脂組成物は、光又は熱、又はこれらの併用により硬化させることができる。

たとえば、光硬化させるための光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライド灯、ハロゲン灯、ガリウム灯、キセノン灯、カーボンアーク灯などを使用することができる。また、電子線や γ 線等の放射線も使用できる。

熱源としては、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱などにより硬化をさせることができる。またこれらの光源と熱源を併用も可能である。

多層プリント配線板を製造するには、例えば、上記塗布された樹脂絶縁層を 100℃で熱硬化させ、炭酸ガスレーザーを用いて微細バイアホールを作成した後、樹脂絶縁層の表面を酸あるいは酸化剤を用いて粗面化処理する。

その後、無電解めっき及び電解めっきを施した後、150℃で熱硬化させてからエッチングにより回路を形成する方法や、無電解めっきを施す際に直接回路を形成する方法などを適用することができる。

【0201】

以上に述べた本発明の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を使用することによって、従来に比べて貯蔵安定性が良く、絶縁特性の優れる高信頼性多層プリント配線板を得ることが可能となる。

【0202】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、部及び％は、それぞれ重量部及び重量％を示す。

【0203】

[合成例 1～6]

攪拌器、還流冷却管、滴下ロート、温度計を備えたガラス製フラスコに、CEL-2021を所定量仕込み、窒素を吹き込みながら105～110℃に加熱昇温を行った後、所定のモノマーと開始剤を3時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間熟成を行ない樹脂溶液を得た。表1に原料及び仕込み比率を示す。

【0204】

【表 1】

表 1

	合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6
CEL-2021	200	200	200	200	200	300
MMA	50	40	40	35		70
BA	20	20	15	5	20	10
HEMA		5				
HEA			10		10	
PCL-FM1				15	10	
PCL-FM5		5	5	5		20
CYM A-200	10					
CYM M-100		10	10	30	40	
GMA		10	10			
M-GMA	10				10	
AIBN	3	3	4	3	2	3.5
水酸基価	0.00	8.73	17.82	13.14	24.44	3.97
オキシソルホン酸素 濃度 (%)	9.41	9.43	9.43	9.60	10.24	9.52

【 0 2 0 5 】

表 1 では、原料組成の単位は重量部であり、他の単位、略号等はつぎのとおりである。

n-BMA : n-ブチルメタクリレート

BA : n-ブチルアクリレート

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート

PCL-FM1 : ε-カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル (数平均分子量 214)

PCL-FM1 : ε-カプロラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリル酸エステル (数平均分子量 700)

GMA : グリシジルメタクリレート

M-GMA : 2-メチルグリシジルメタクリレート

A I B N : アゾビスイソブチロニトリル

M E H Q : パラメトキシフェノール

水酸基価 : $K O H \text{ mg / g}$

オキシラン酸素濃度 : 重量 %

【 0 2 0 6 】

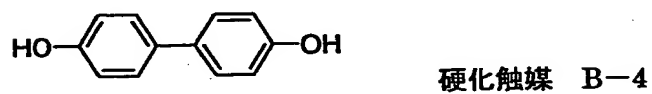
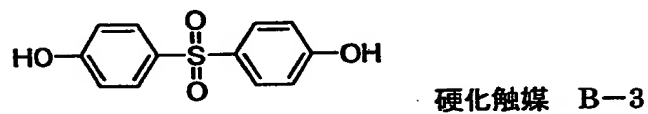
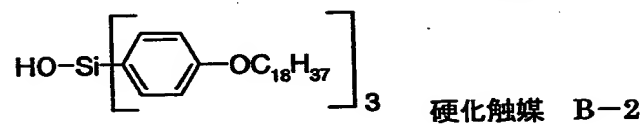
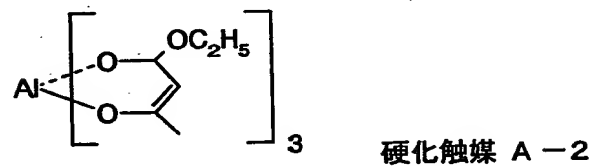
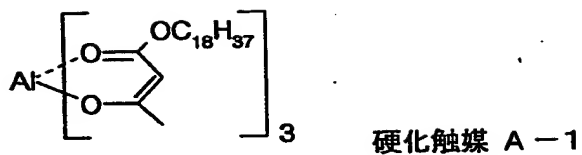
[実施例 1 ~ 9]

合成例 1 ~ 6 で得られた樹脂組成物を重量比で 2 分割し、その一方に硬化触媒 A - 1 ~ A - 3 を、他方に硬化触媒 B - 1 ~ B - 4 を表 2 に示す重量比率で配合し、それぞれ別々に 8 0 ℃ で溶解させる。それぞれの溶液を室温に冷却しながら攪拌して硬化触媒を析出、分散させた後、2 液を混合して充分に攪拌し硬化性樹脂組成物とした。

なお、実施例 9 にはアセチルアセトンに硬化触媒 A - 3 と当量添加した。

【 0 2 0 7 】

【化 6 9】



【 0 2 0 8 】

【比較例 1 ~ 2】

合成例 5 で得られた樹脂組成物に、従来のオニウム塩系硬化触媒を実施例 1 と同様な方法で、表 2 に示す重量比率で加えて硬化性樹脂組成物を得た。

【 0 2 0 9 】

【表 2】

表 2

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
合成例 1	1 0 0					
合成例 2		1 0 0	1 0 0			
合成例 3				1 0 0		
合成例 4					1 0 0	1 0 0
硬化触媒 A-1	1	0. 5	0. 5	0. 5	2	1
硬化触媒 B-1			3			
硬化触媒 B-2	2					5
硬化触媒 B-3		4		3		
硬化触媒 B-4					5	
CD-1012		1				

表 2 (つづき)

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2
合成例 5	1 0 0	1 0 0		1 0 0	1 0 0
合成例 6			1 0 0		
硬化触媒 A-1	1				
硬化触媒 A-2		2			
硬化触媒 A-3			2		
硬化触媒 B-3		5	5		
硬化触媒 -4	4				
UVI-6974				5	
SI-100L					3

【0 2 1 0】

CD-1 0 1 2 : ヨードニウム塩系のカチオン触媒 (サートマー社製)

UVI-6 9 7 4 : スルホニウム塩系のカチオン触媒 (UCC社製)

SI-1 0 0 L : スルホニウム塩系のカチオン触媒 (三新化学社製)

【0 2 1 1】

得られた多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物の溶液を、導体回路を形成した

ガラスエポキシ基板上にスクリーン印刷により厚さ $20\mu\text{m}$ に塗布した後、下記条件で硬化させた。

硬化条件：実施例、比較例とも、 $150^{\circ}\text{C}/10$ 分で硬化させた。

評価結果を表 3 に示す。

【0212】

【表 3】

表 3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
組成物の保存安定性	○	○	△	○	○	○
体積抵抗率						
25℃	0.9×10^{16}	1.0×10^{16}	0.9×10^{16}	1.0×10^{16}	1.1×10^{16}	1.2×10^{16}
100℃	0.9×10^{16}	0.9×10^{16}	0.9×10^{16}	0.9×10^{16}	1.0×10^{16}	1.0×10^{16}
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
密着性	100	100	100	100	100	100

表 3 (つづき)

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2
組成物の保存安定性	○	△	○	×	×
体積抵抗率					
25℃	1.1×10^{16}	0.9×10^{16}	1.0×10^{16}	0.9×10^{16}	0.8×10^{16}
100℃	1.0×10^{16}	0.9×10^{16}	0.9×10^{16}	1.0×10^{14}	0.9×10^{14}
耐溶剤性	○	○	○	△	○
密着性	80	100	100	100	100

【0213】

評価方法

保存安定性：組成物を 40°C で 14 日間保存し、初期粘度の 2 倍以下なら○、2 倍以上なら△、ゲル化していると×とした。

体積抵抗率($\Omega \text{ cm}$): 500Vの印加電圧をかけ、体積抵抗率を測定した。

密着性: JIS K5400に基づき、基盤目テープ剥離試験を行った。

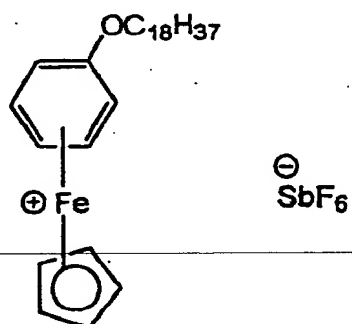
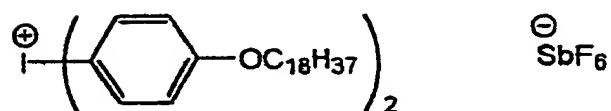
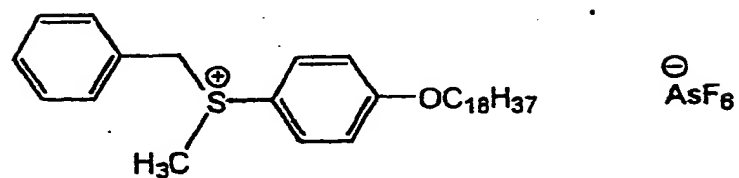
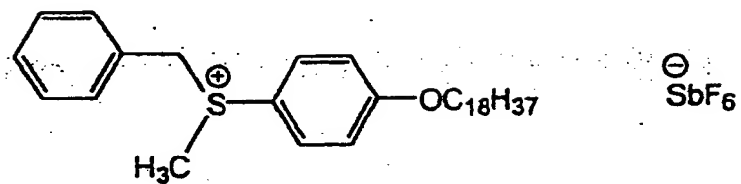
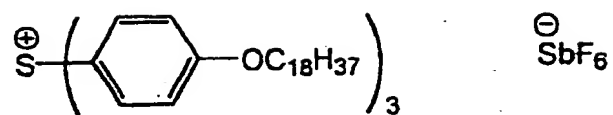
耐溶剤性: 塗膜をメチルエチルケトンでラビングテストを10回行い、塗膜にキズの無いものを○、表面にキズのあるものを△、表面の無くなったものを×とした。

【0214】

なお、発明の詳細な説明における熱活性化触媒の補足として、具体例を下記に示す。

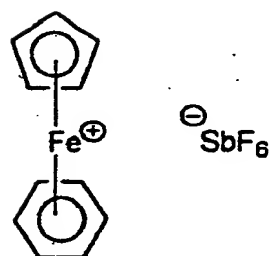
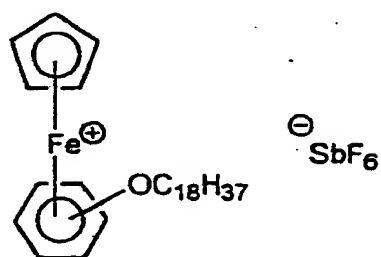
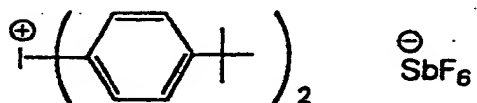
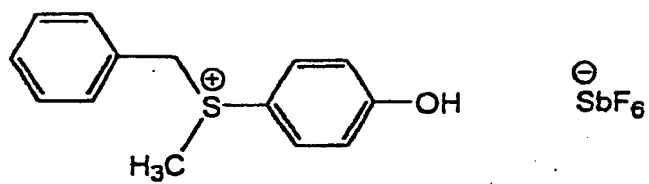
【0215】

【化 7 0】



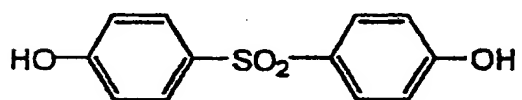
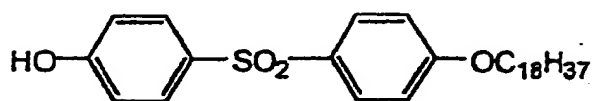
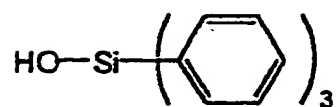
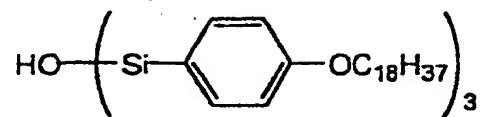
【 0 2 1 6 】

【化 7 1】



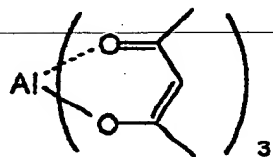
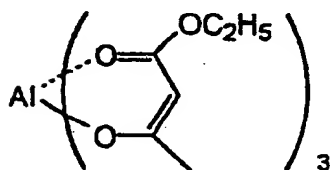
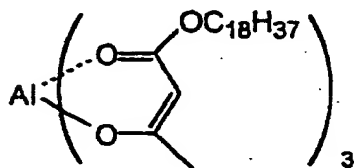
【0 2 1 7】

【化 7 2】



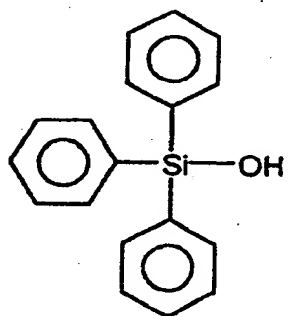
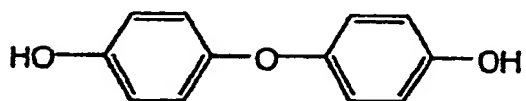
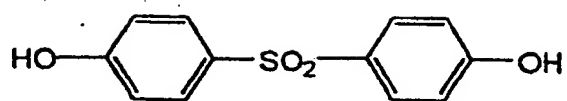
【0 2 1 8】

【化 7 3】



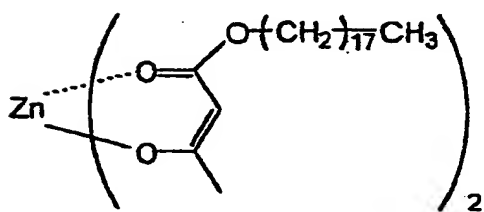
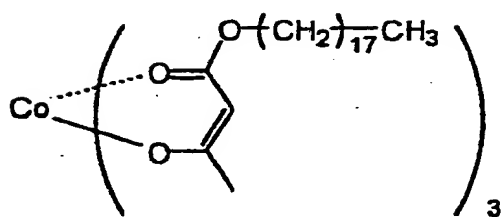
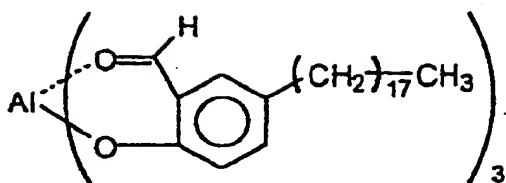
【0 2 1 9】

【化 7 4】



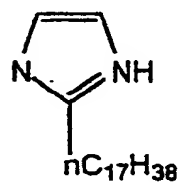
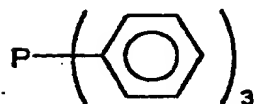
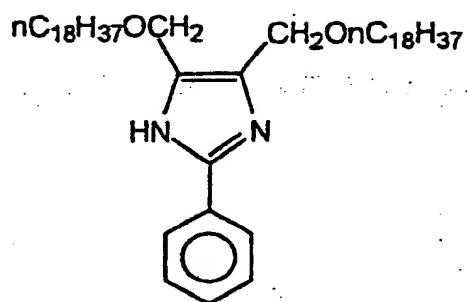
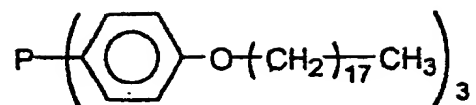
【0 2 2 0】

【化 7 6】



【 0 2 2 2 】

【化 7 7】



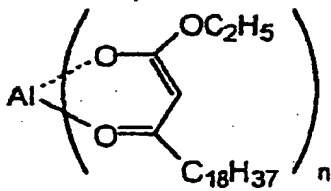
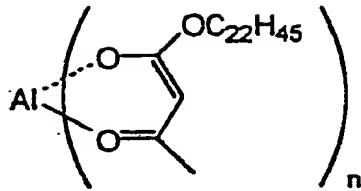
Alアセチルアセトン錯体

Alエチルアセトアセテート錯体

Alサリチルアルデヒド錯体

【 0 2 2 3 】

【化 7 8】



【 0 2 2 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、室温より高い温度で速やかに反応して多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を硬化させ、室温程度では、反応が余り進行せずまたは進行しないので、保存安定性に優れたものが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、硬化後の体積抵抗率の温度依存性が小さく、レーザービアに最適なビルドアップ用の多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも 1 個以上のイオン重合性を有する官能基を有するモノマー、少なくとも 1 個以上のイオン重合性を有する官能基を有する高分子化合物、及び、炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基、あるいは炭素数が 10 以上の置換もしくは非置換の炭化水素基を有する環状有機構造を分子内に 1 つ以上有し、加熱、冷却によってそれぞれ溶解、析出を行うことが可能な熱活性化イオン重合触媒からなる多層プリント配線板用絶縁樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社